



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

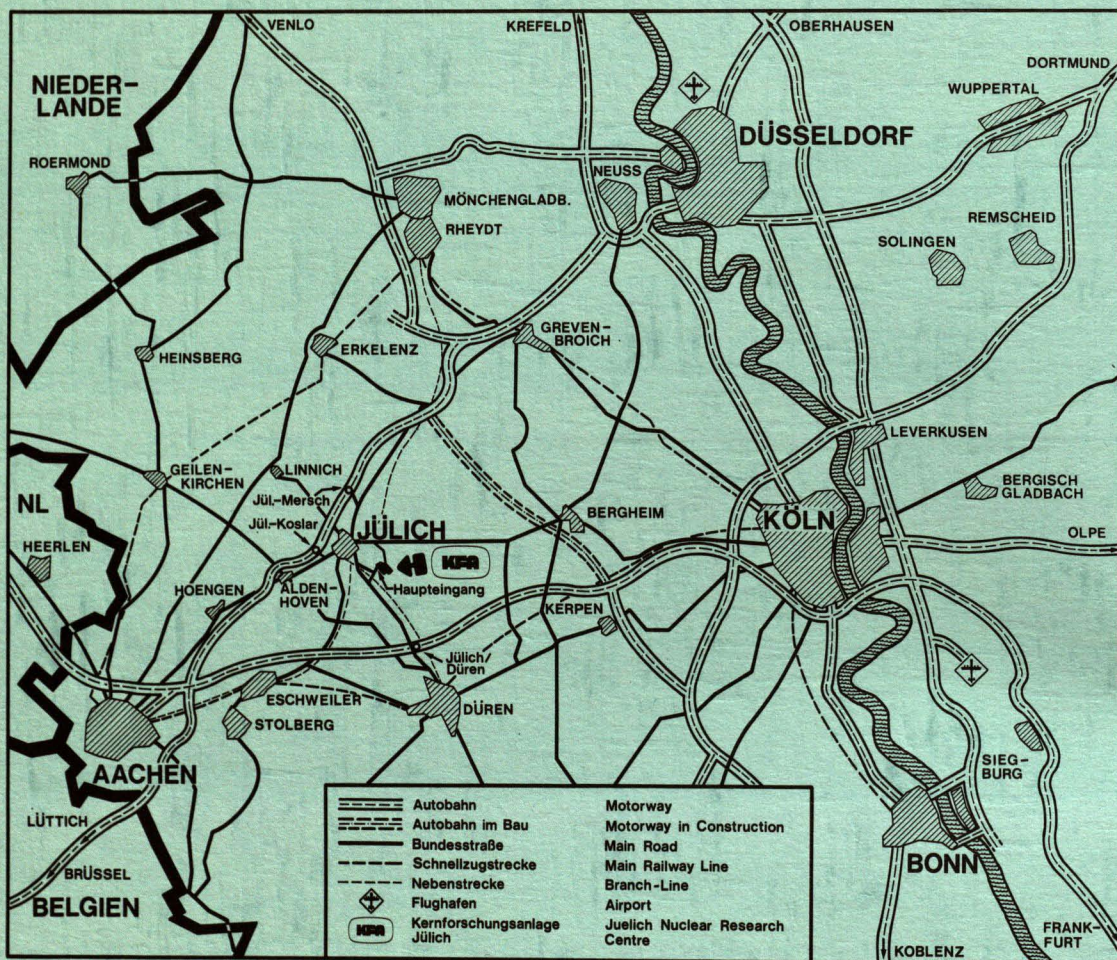
Institut für Chemische Technologie

**Verfahren zur Abtrennung von
Sauerstoff und Stickoxiden aus
dem Auflöserabgas
einer Wiederaufarbeitungsanlage
für HTR-Brennelemente**

von

B. Bendick

Jül - 1759
Januar 1982
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1759

Institut für Chemische Technologie Jül - 1759

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 0 24 61/61-0 · Telex: 833 556 kfa d

Verfahren zur Abtrennung von Sauerstoff und Stickoxiden aus dem Auflöserabgas einer Wiederaufarbeitungsanlage für HTR-Brennelemente

von

B. Bendick

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

AN OXYGEN AND NITROGEN OXIDES SEPARATION PROCESS FOR THE DISSOLVER OFF-GAS OF A HTR REPROCESSING FACILITY

by

Bernhard Bendick

Abstract

During dissolution of nuclear fuel in concentrated nitric acid nitrogen oxides are formed which are released into the process off-gas system together with the gaseous fission products. The main component of the off-gas is air, saturated with water vapor.

The main goal of the work reported herein was to remove nitrogen oxides and oxygen from the off-gas by thermal flameless reduction with hydrogen or ammonia.

The reactions were performed in a tube reactor made of austenitic stainless steel and in a quartz tube reactor of the same dimensions. The gas reactions were tested at various gas compositions and temperatures. It was found that at a temperature of 750°C both with hydrogen and ammonia as reducing agent nitrogen oxides and oxygen can be removed below a concentration of 1 ppm. The data show that even the presence of 25 ppm iodine in the gas does not affect these reactions adversely.

Based on these laboratory tests a technical concept for a thermal reactor was developed.

Besides the experiments with a thermal reactor, tests with a catalytic reactor for the removal of nitrogen oxides and oxygen with hydrogen were also performed and a critical comparison between thermal and catalytic recombiners was made.

VERFAHREN ZUR ABTRENNUNG VON SAUERSTOFF UND
STICKOXIDEN AUS DEM AUFLÖSERABGAS EINER
WIEDERAUFARBEITUNGSANLAGE FÜR
HTR-BRENNELEMENTE

von
Bernhard Bendick

Kurzfassung

Bei der Auflösung der $(U,Th)O_2$ -Kernbrennstoffpartikeln mit konzentrierter Salpetersäure werden Stickoxide gebildet, die mit den gasförmigen Spaltprodukten, den gasförmigen Verbindungen von Spaltprodukten und der Spülluft des Auflösers in das Abgasreinigungssystem gelangen. Der Schwerpunkt dieser Arbeit gilt hierbei besonders der thermischen flammenlosen Reduktion von Sauerstoff und Stickoxiden mit Wasserstoff oder mit Ammoniak. Die Reaktionen werden in einem hitzebeständigen Rohr aus austenitischem rostfreien Stahl und in einem Quarzrohr gleicher Geometrie durchgeführt. Die Gasreaktionen werden bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen und Gastemperaturen getestet. Sowohl mit H_2 als auch mit NH_3 als Reduktionsmittel kann bei einer Temperatur von $750^\circ C$ ein O_2 - und NO_x -Anteil von kleiner als 1 ppm hinter dem Reaktor erreicht werden. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß sogar bei Anwesenheit von 25 ppm Jod im Gasstrom bei Verwendung des Metallreaktors keine Beeinträchtigung der Gasreaktionen festgestellt werden kann. Auf der Grundlage der Laborversuche wird ein technisches Konzept des thermischen Reaktors vorgestellt.

Versuche zur katalytischen Rekombination von Sauerstoff und Stickoxiden mit Wasserstoff in einem Verdünnungskreislauf dienen der Vertiefung und Klärung.

Abschließend erfolgt ein kritischer Vergleich zwischen thermischer und katalytischer Rekombination.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
2. DAS HTR-BRENNELEMENT UND DIE AUFLÖSUNG DER BRENNSTOFFPARTIKELN	2
2.1 Brennelement- und Partikel-Konzept	2
2.2 Das THTR-Brennelement	3
2.3 Das Head-End	5
2.4 Verfahrenstechnischer Aufbau des Auflösers	5
2.5 Das THOREX-Reagenz	7
3. AUFLÖSERABGASKOMPONENTEN UND VERFAHREN DER AUFLÖSERABGASBEHANDLUNG	8
3.1 Tritium	8
3.2 Krypton	9
3.3 Xenon	10
3.4 Radon	10
3.5 Jod	12
3.6 Rutheniumtetraoxid	13
3.7 Kohlenstoffisotop C 14	15
3.8 Stickoxide	16
3.9 Radiolysewasserstoff	17
3.10 Aerosole und Wassertröpfchen	18
3.11 Das Gesamtabgas nach der Auflösung	18

	Seite
4. ABGASBEHANDLUNG ALS INTEGRALES KONZEPT	21
4.1 Verschiedene Konzepte zur Reinigung der Auflöserabgase	21
4.2 Die Notwendigkeit der Reduktion von Sauerstoff und Stickoxiden vor der Tieftemperaturdestillation	23
4.2.1 Die Reduktion von Sauerstoff und Stickoxiden mit Wasserstoff bzw. Ammoniak	24
4.2.2 Die Explosionsgrenzen der eingesetzten Reduktionsstoffe	25
4.2.3 Die Reinigung des Auflöserabgases von überschüssigem Reduktionsstoff H_2 bzw. NH_3	27
4.3 Gesamtkonzept einer Uran-Thorium-Auflöserabgasbehandlung	27
5. THEORETISCHE BETRACHTUNGEN ZUM THERMISCHEN REKOMBINATOR	29
6. VERSUCHE ZUR THERMISCHEN REKOMBINATION	35
6.1 Thermischer Reaktor und Vorheizung	37
6.1.1 Berechnung der Heizleistung des Reaktors und der Vorheizstrecke	40
6.2 Aufbau und Betriebsweise der Laboranlage	43
6.3 Analysenverfahren	46
6.4 Verwendete Gase	48
6.5 Versuchsdurchführung zur thermischen Rekombination von O_2 und NO_x mit H_2 im Metallrohr	49
6.5.1 Die O_2 - H_2 -Rekombination	49
6.5.2 Die NO - H_2 -Rekombination	55

	Seite
6.5.3 Die O_2 - und NO_x -Reaktion mit H_2 in einem trockenen und einem feuchten N_2 -Gasstrom	62
6.6 Thermische Rekombination von O_2 und NO_x im N_2 -Gasstrom mit NH_3 im Metallrohr	76
6.7 Rekombinationsversuche im Quarzrohr	80
6.7.1 Die H_2 - O_2 -Reaktion im stickstoff- durchströmten Quarzrohr	81
6.7.2 Die H_2 - NO -Reaktion im stick- stoffdurchströmten Quarzrohr	81
6.7.3 Die O_2 - NO_x - H_2 -Reaktion im stick- stoffdurchströmten Quarzrohr	83
6.7.4 Die O_2 - NO_x - NH_3 -Reaktion im stick- stoffdurchströmten Quarzrohr	84
6.8 Der Einfluß von Jod auf die thermische Rekombination	85
6.8.1 Theorie zum Jodeinfluß	85
6.8.2 Die NO_x - O_2 - H_2 -Rekombination im Metallrohr bei der Anwesenheit von Jod	86
6.8.3 Die O_2 - H_2 -Rekombination im Quarz- rohr bei der Anwesenheit von Jod	87
 7. DAS TECHNISCHE KONZEPT EINES THERMISCHEN REKOMBINATORS	 90
 8. DIE O_2 - UND NO_x -REDUKTION MIT H_2 AN EINEM KATALYSATOR	 100
8.1 Die Wahl des Katalysators	100
8.2 Die O_2 - NO_x -Abtrennungsanlage	100
8.2.1 Das Regelsystem der Kreis- laufanlage	102
8.2.2 Die Sicherheitsschaltung der Kreislaufanlage	106

	Seite
8.3 Versuchsprogramm in der Kreislauf- anlage	108
8.3.1 Anfahren der Anlage	108
8.3.2 Die H_2 - O_2 - NO_x -Reaktion am Katalysator	108
8.3.3 Die Jodvergiftung am Katalysator	111
9. ZUSAMMENFASSENDE BEWERTUNG UND VERGLEICH VON THERMISCHER UND KATALYTISCHER REKOMBINATION	115
10. ZUSAMMENFASSUNG	118
11. VERZEICHNIS DER TABELLEN	122
12. VERZEICHNIS DER BILDER	124
13. VERWENDETE ABKÜRZUNGEN	128
14. VERWENDETE FORMELZEICHEN	129
15. LITERATUR	131
16. ANHANG	145

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Kernenergie wird heute im wesentlichen nur zur Stromerzeugung eingesetzt. Die dazu kommerziell betriebenen Reaktoren, die einen hohen technischen Stand erreicht haben, gehören zur Linie der wassergekühlten Reaktoren. Zum weiteren teilweisen Ersatz der fossilen Brennstoffe Erdöl und Erdgas und zur besseren Ausnutzung des vorhandenen Urans werden fortgeschrittene Reaktorlinien für die Zukunft verfolgt, und zwar Schneller Brüter und Hochtemperaturreaktor.

Die Kernforschungsanlage Jülich befaßt sich seit nunmehr 20 Jahren mit Forschungs- und Entwicklungsarbeiten für den gasgekühlten Hochtemperaturreaktor. Dementsprechend konzentriert sich das Forschungsprogramm zur Entsorgung primär auf diesen Reaktortyp.

Die Technologie des HTR hat neben der Anwendung für die Stromerzeugung in der Zukunft eine besondere Bedeutung für den Wärmemarkt. Langfristig wird durch die unmittelbare Auskopplung der nuklearen Energie in Form von Prozeßwärme aus Hochtemperaturreaktoren der Erdöl- und Erdgasanteil, z. B. für die Fernenergie und die Wasserstoffherzeugung, merklich gesenkt werden können.

Für die Nutzung der Kernenergie ist die Entsorgung, also die Abtrennung und Lagerung von Spalt- und Aktivierungsprodukten und die Zurückgewinnung von Brenn- und Brutstoffen von entscheidender Bedeutung. Ein zuverlässiges Entsorgungssystem muß auf jeden Fall verhindern, daß die zu beseitigenden radioaktiven Abfälle auf direktem oder indirektem Wege in die Biosphäre gelangen.

Eine besondere Art radioaktiver Abfälle, zu deren Isolierung spezielle Verfahren entwickelt werden müssen, stellen die radioaktiven Gase dar. Die Gase sind Spaltprodukte, die im Reaktor entstanden sind und im Kristallgitter des Kernbrennstoffs bzw. in Poren des Brennstoffes eingeschlossen bleiben. Bei der

Auflösung der Brennelemente werden sie freigesetzt. Die Hauptbestandteile des Auflöserabgases sind nicht die Spaltgase, sondern die beim Lösen von oxidischem Brennstoff als Reaktionsprodukte gebildeten Stickoxide und die mit der allgemeinen Spülluft in das Abgas gelangenden Sauerstoff- und Stickstoffmengen. Wie im folgenden noch gezeigt wird, müssen die oxidierenden Gase Sauerstoff und Stickoxide aus dem Abgas entfernt werden.

Die vorliegende Arbeit soll eine Alternative zu den bisherigen in der Literatur bekannten Verfahren vorstellen, wobei insbesondere die katalytische Methode von Interesse ist. Zusätzlich wird eine vergleichende Wertung zwischen der katalytischen und thermischen Rekombination vorgenommen. Im Rahmen der Entwicklungsarbeiten für eine Entsorgung des Hochtemperaturreaktors in der Kernforschungsanlage Jülich werden nur die Besonderheiten der Auflöserabgasbehandlung der HTR-Brennelemente berücksichtigt werden.

2. Das HTR-Brennelement und die Auflösung der Brennstoffpartikeln

2.1 Brennelement- und Partikel-Konzept

Für den Hochtemperaturreaktor (HTR) sind zwei Brennelementtypen bekannt: kugelförmige (deutsche Linie, AVR, THTR) und hexagonale blockförmige (ursprüngliche Baulinie der USA) Brennelemente. Durch die hohe Temperaturbeständigkeit des Reaktorkerns und der Brennelemente können im Hochtemperaturreaktor Gastemperaturen bis 950°C (AVR) erreicht werden. Bei diesen Kühlgastemperaturen ist das Spektrum der erzeugten Neutronen für jedes im Spaltstoff absorbierte Neutron bei Verwendung von U 233 als Brennstoff günstiger als bei der Verwendung von U 235 bzw. Pu 239 als Brennstoff. U 233 kommt wegen seiner Halbwertszeit von $1,59 \cdot 10^5$ a in der Natur

nicht mehr vor und kann nur aus Th erbrütet werden. Thorium (100 % Th 232) wird deshalb im graphitmoderierten Hochtemperaturreaktor vorzugsweise als Brutstoff eingesetzt.

In beiden Brennelementtypen wird der Brenn- und Brutstoff in Form von beschichteten Teilchen (coated particles) eingebettet. Verschiedene Partikel-Konzepte sind bis heute in der Diskussion und können zum Einsatz gelangen:

1. Der Spaltstoff liegt in carbidischer oder oxidischer Form vor /1/.
2. Der Spalt- und Brutstoff weist eine BISO- (reine Pyrokohlenstoffbeschichtung) oder eine TRISO- (Siliziumkarbid-schicht zwischen Pyrokohlenstoffschichten) Beschichtung auf /1/.
3. Abbrand- und Brutpartikel liegen getrennt vor (Feed/Breed-Konzept) /1/.

Eine Wiederaufarbeitungsanlage für Brennelemente des Hochtemperaturreaktors muß den Brennelement- und Partikelkonzepten, soweit sie großtechnisch Anwendung finden, gerecht werden.

2.2 Das THTR-Brennelement

In den folgenden Abschnitten wird ausschließlich auf das Brennelement des THTR Bezug genommen. Eine eingehende Betrachtung dieses Brennelements ist deshalb angebracht.

Das THTR-Brennelement ist eine Graphitkugel von 60 mm Durchmesser und ist in 2 Teile aufgeteilt, in den etwa 5 mm starken Graphitmantel ohne Schwermetall und das Innere des Brennelementes mit dem partikelförmig eingebetteten Schwermetall /2/ (Bild 1). Der Brenn- und der Brutstoff liegen als Mischkristalloxid $(\text{Th,U})\text{O}_2$ in Form kleiner Kügelchen vor. Diese sind von einer Pyrokohlenstoffpufferschicht und einer Pyrokohlenstoffschicht fest umschlossen (Bild 2).

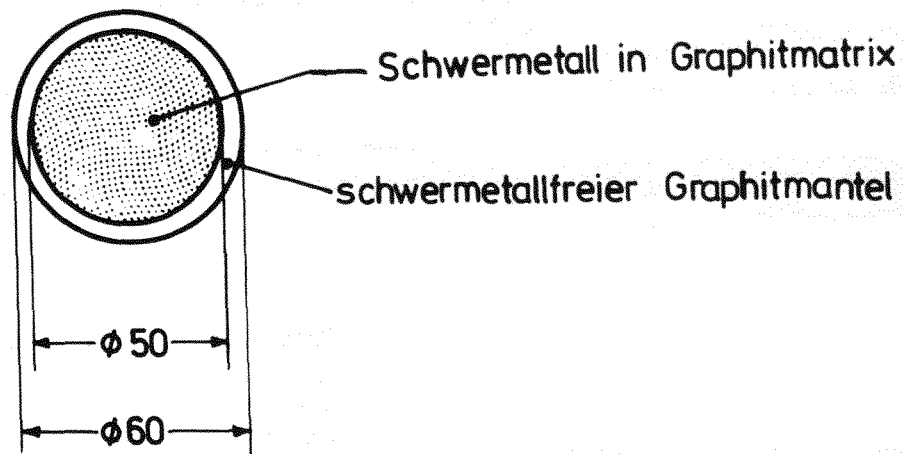


Bild 1: THTR-Brennelementkugel

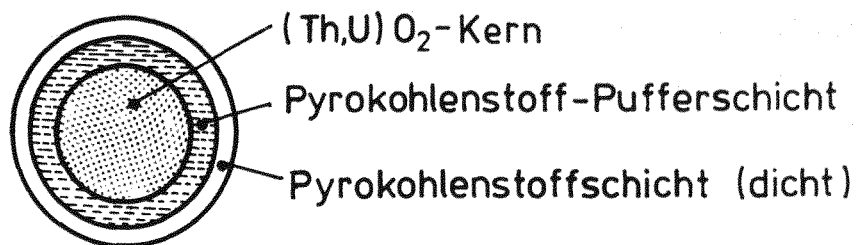


Bild 2: (Th,U)O₂-Kern mit Pyrokohlenstoff-Pufferschicht und Pyrokohlenstoffschicht (dicht)

Die Daten des THTR-Brennelements sind wie folgt:

Durchmesser des Brennelements:	6 cm
Durchmesser der Partikeln:	565 μm
Durchmesser des Kerns:	400 μm
Dicke der Pufferschicht:	80 μm
Dicke der Pyrokohlenstoffschicht:	85 μm
Kohlenstoffmasse:	192 g
U 235 (93 % angereichert):	0,96 g
Thorium 232:	10,2 g

2.3 Das Head-End

Der wichtigste Schritt der Entsorgung liegt in der Aufarbeitung der abgebrannten Brennelemente, die die möglichst quantitative Abtrennung der Spaltprodukte von dem in den Brennelementen enthaltenen Kernbrennstoff und Brutstoff zum Ziel hat. Die angewandten Aufarbeitungsverfahren sind der sogenannte PUREX-Prozeß für die U/Pu-haltigen Brennelemente der Leichtwasser- und der Brutreaktoren /16/ und der THOREX-Prozeß für die Th-haltigen Brennelemente des Hochtemperaturreaktors /5/.^{*} Im Head-End des PUREX-Prozesses erfolgt eine mechanische Zerkleinerung der Brennelemente und deren Auflösung. Die radioaktiven Gase werden frei. Der gesamte Vorgang verläuft diskontinuierlich.

Beim THTR-Brennelement gelangt neben dem Spalt- und Brutstoff auch ein Großteil des Moderators in den Wiederaufarbeitungsprozeß. Vor der Auflösung der Schwermetallteilchen im THOREX-Reagenz muß deshalb in einer Vorstufe erst der Graphitmoderator vom Schwermetall getrennt werden. Diese Trennung kann sowohl auf chemischem als auch auf mechanischem Weg erfolgen /3/. Für die in der Kernforschungsanlage Jülich im Bau befindliche Demonstrationsanlage JUPITER ist eine Aufmahlung des Brennelementes und eine anschließende Verbrennung der Graphitmatrix in einer Wirbelschicht vorgesehen. Die Brennstoffpartikeln fallen als Asche an. Im Anschluß daran erfolgt die Auflösung der Partikeln, wobei die radioaktiven Gase freigesetzt werden.

2.4 Verfahrenstechnischer Aufbau des Auflösers

Die Auflösung der von der Graphitmatrix im Head-End abgetrennten Schwermetallteilchen erfolgt kontinuierlich. Der für eine kontinuierliche Auflösung konzipierte Auflöser besteht im wesentlichen aus einem zylindrischen Gefäß, das sich nach oben konisch erweitert und einen halbkugelförmigen Boden hat (Bild 3) /4/. Boden und zylindrischer Teil des Auflösers werden extern und voneinander unabhängig beheizt.

Mittels einer Dosierpumpe wird das zur Auflösung der Partikeln

^{*}Beim derzeitigen Konzept des MEU- und LEU-Brennstoffs tritt ebenfalls Pu als erbrütetes Element im THTR-Brennelement auf.

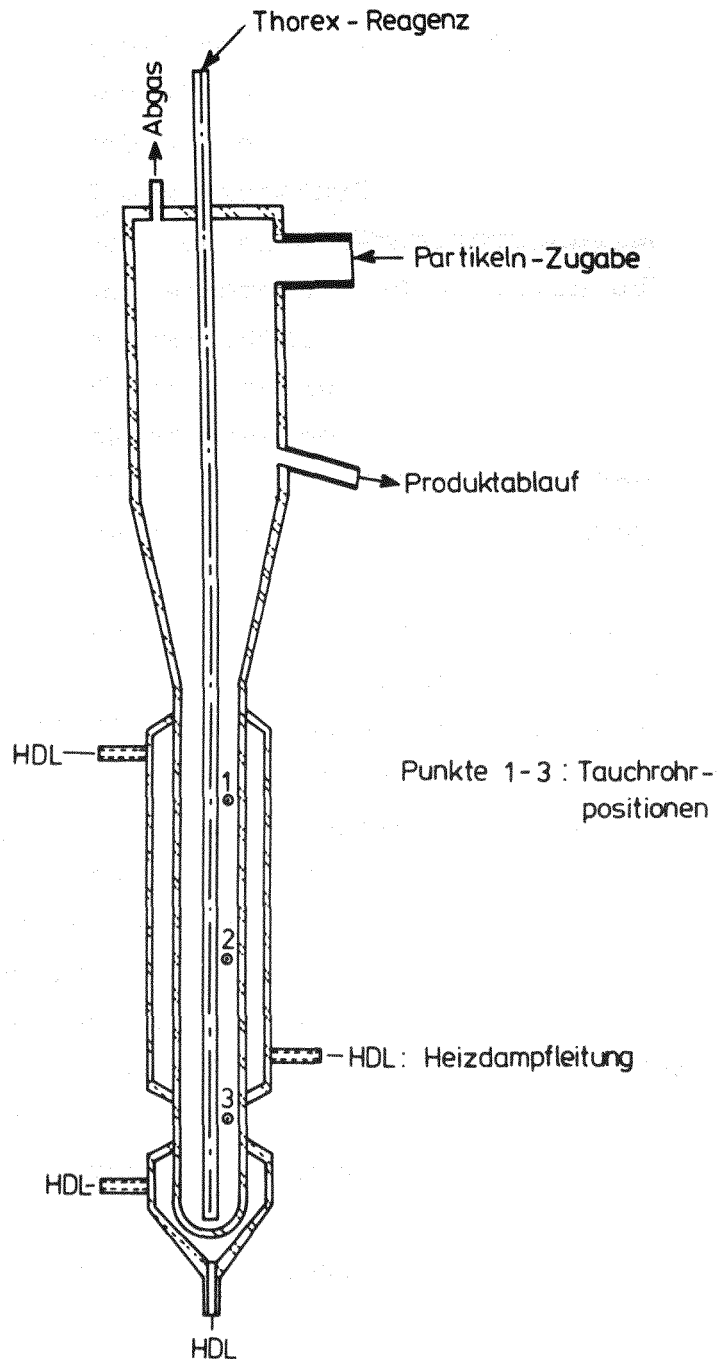


Bild 3: Prinzip des kontinuierlichen Auflösers der JUPITER-Anlage nach /4/.

notwendige THOREX-Reagenz (siehe Kap. 2.5) vorgeheizt am Boden des Auflösers zugegeben. Die Mischoxid-Partikeln gelangen über eine Förderschnecke in den Auflöser. Über einen Überlauf kann die Brennstofflösung abfließen. Zum störungsfreien Betrieb müssen die Thoriumkonzentration und der Füllstand im Auflöser konti-

nuierlich überwacht werden. Deshalb wird durch 3 getrennte Rohre, die in unterschiedlicher Höhe in der Lösung enden, Luft eingeperlt /5/. Zwei Tauchrohre werden für die Thoriumkonzentrationsbestimmung und ein Tauchrohr wird für die Flüssigkeitsstandsbestimmung benötigt. Der Auflöser selbst wird bei Unterdruck betrieben, wodurch eine gewisse Menge Leckluft in das System gelangt. Die Leckluft des Auflösersystems und die zur Thoriumkonzentrations- und Füllstandsmessung durch den Auflöser geperlte Luft, in der sich nun gasförmige Spaltprodukte und Aerosole befinden, werden einer selektiven Abgasreinigung zugeführt.

2.5 Das THOREX-Reagenz

Das THOREX-Reagenz besteht aus 13 M HNO_3 ; 0,1 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ und 0,05 M HF. Durch den Zusatz von Flußsäure zur Salpetersäure wird die Auflösengeschwindigkeit von ThO_2 beachtlich gesteigert, weil das F^- -Ion eine katalysierende Wirkung für den Auflösungsvorgang in der Salpetersäure hat /5,6,7,8/.

Der Zusatz von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ hat eine doppelte Wirkung. In erster Linie soll es die Werkstoffkorrosion durch das freie Fluoridion unterdrücken. Es komplexiert überschüssige Fluoridionen. Zum zweiten wirkt es als Aussalzmittel /8/. Bei der Solventextraktion mit Tributylphosphat begünstigt es den Übertritt der Aktiniden-elemente (Th,U,Pu) in die organische Phase, andererseits wird dadurch die Mitextraktion der Spaltproduktnitrate unterdrückt.

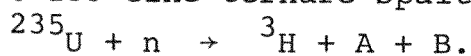
3. Auflöserabgaskomponenten und Verfahren der Auflöserabgasbehandlung

Die bei der Auflösung freigesetzten und mit der Spülluft aus dem Auflöser beförderten gasförmigen Stoffe werden eingeteilt nach Spalteredelgasen, Aerosolen, Halogenen, Metalloxiden, Stickoxiden und Radiolysewasserstoff. Diese Abgase müssen auf jeden Fall einer gezielten Behandlung unterworfen werden. Im folgenden werden speziell die Entstehung, die Toxizität und die bekannten technischen Möglichkeiten zur Zurückhaltung der bei der Auflösung von U-Th-Mischoxid-Partikeln freiwerdenden Abgase beschrieben. Die Daten der unten behandelten Abgaskomponenten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

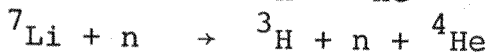
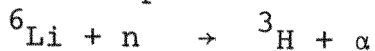
3.1 Tritium

Tritium (Wasserstoff 3) wird im HTR-Brennelement aufgrund folgender Kernprozesse gebildet:

1. Ternäre Spaltung (im Mittel ist jede 10^4 te Spaltung von U 235 eine ternäre Spaltung)



2. Durch Spuren von Lithium im Graphit /9/



Tritium gehört zu den Nukliden mit niedriger Radiotoxizität /10/. Als kritisches Organ wird der gesamte Körper angesehen, weil Tritium weniger als freies Gas in Erscheinung tritt, sondern sich wie einfacher Wasserstoff verhält und zahlreiche Verbindungen eingeht, die sich auch im Körper einlagern können. Ein Teil des Tritiums tritt erst gar nicht in die Gasphase über, sondern reichert sich in der immer wieder rezyklierten Salpetersäure an und wird mit dieser endgelagert. Das bei der Auflösung in die Gasphase freigesetzte Tritium wird mit Luft-

sauerstoff zu HTO bzw. T_2O reagieren (Kapitel 4.2). Da das gesamte Auflöserabgas getrocknet wird (Taupunkt $-80^{\circ}C$), wird das so gebundene Tritium als Wasser abgeschieden und kann auf geeignete Weise für eine Endlagerung konditioniert werden.

3.2 Krypton

Krypton ist ein Spalt- und Zerfallsprodukt, das im Reaktor gebildet wird. Das Kr 85-Isotop ist radioaktiv und zu 99,6 % ein Betastrahler und zu 0,4 % ein Gammastrahler mit einer Halbwertszeit von 10,76 a. Es gehört zur Gruppe der Strahler mit einer relativ geringen Radiotoxizität /10,11/. Da das Krypton ein Edelgas mit der normalerweise chemischen Wertigkeit Null ist, sind Einlagerungen in den organischen Körper bisher nicht beobachtet worden. Als kritisches Organ wird die Haut angegeben /12/.

Bei normalem Kernkraftwerksbetrieb wird in den Brennelementen bis zu 99,9 % des Kryptons zurückgehalten. Bei der Wiederaufarbeitung der abgebrannten Brennelemente wird fast das gesamte bei der Kernspaltung entstandene Kr freigesetzt. Bei der Aufarbeitung von HTR-Brennelementen wird ein Teil des Kryptons bei der Verbrennung der Graphitmatrix und der Rest bei der Auflösung der Partikeln frei. Ohne eine gezielte Kr-Abtrennung würde weltweit bei weiterem Ausbau der Kernenergie ein Anstieg der Kr 85-Konzentration in der Atmosphäre stattfinden.*

In zukünftigen Wiederaufarbeitungsanlagen für HTR-Brennelemente sollte deshalb eine Kr-Abtrennung aus dem Verbrennungs- und Auflöserabgas vorgesehen werden. Das Edelgas Krypton soll aus dem Auflöserabgas mit Hilfe der Tieftemperaturtechnik (Kapitel 4.1) selektiv isoliert werden /13/. Es ist nach Hilbert /14/ beim Auflöserabgas mit einem Dekontaminationsfaktor (DF) von 10^3 zu rechnen. Anschließend wird das Edelgas bis zum praktisch vollständigen Zerfall (10 - 15 Halbwertszeiten) zwischengelagert. Dazu wird das Krypton entweder auf Lagerflaschen abgefüllt, in Zeolithe eingelagert oder durch Ionenimplantationen in Metalle eingebunden /15,16/.

*Die Kr 85-Konzentration ist vom natürlichen Wert von $3,5 \cdot 10^{-6}$ pCi Kr 85/Nm³ Luft gestiegen auf den heutigen Wert von 10 pCi Kr 85/Nm³ Luft /77/.

3.3 Xenon

Xenon wird im Reaktor als direktes Spaltprodukt und indirekt durch den Zerfall von Jod gebildet /17/. Xenon besitzt kurzlebige radioaktive und stabile Isotope. Nach einer Zwischenlagerung der Brennelemente von einem Jahr sind die radioaktiven Isotope praktisch zerfallen. Bei der Auflösung der Mischoxidpartikeln werden dann nur noch stabile Isotope dieses Edelgases frei. Das inaktive Xenon kann ohne weitere Maßnahmen über den Abluftkamin an die Umgebung abgegeben werden.

3.4 Radon

Bezeichnend für den (U/Th)-O₂-Kreislauf ist das Vorhandensein des Radon-Isotopes 220. Rn 220 entsteht durch den Zerfall von Th 232 und dem im Reaktor gebildeten U 232. Bild 4 zeigt Kernreaktionen für die Bildung von U 232.

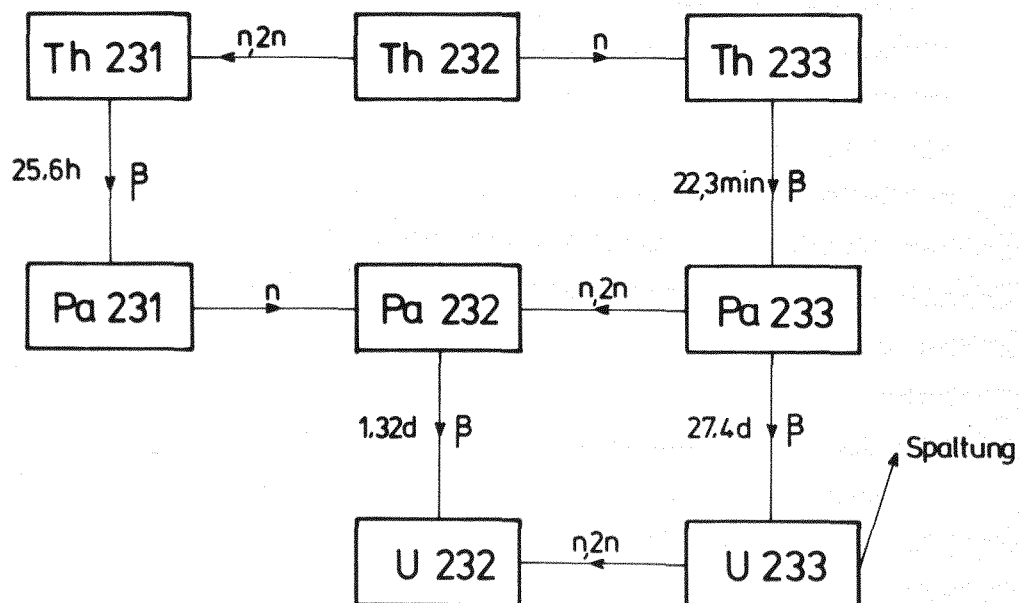


Bild 4: Nukleare Reaktionen zur U 232-Bildung

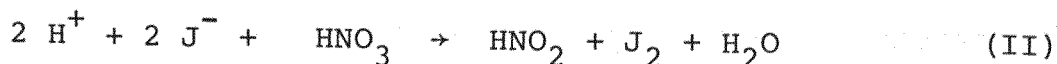
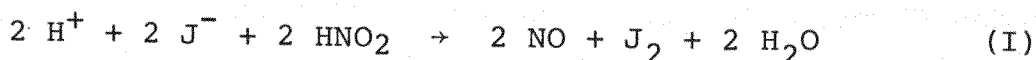
kularsieb Zeolon 900 H der Firma Norton, Wesseling, ist eingehend untersucht worden /18/. Für das Rn 220 wurde ein DF von $1,5 \cdot 10^3$ nachgewiesen. Die Wirksamkeit der Rn 220-Rückhaltung in einer CO₂-Atmosphäre am Zeolon 900 H wurde nur durch Feuchtigkeit reversibel und durch Jod irreversibel beeinflusst. Das Zeolon 900 H muß deshalb im integrierten Abgassystem so angeordnet werden, daß das Auflöserabgas an dieser Stelle feuchtigkeitsfrei und jodfrei ist.

Die Edelgase Kr und Xe und die Stickoxide hatten keinen Einfluß auf den erzielten Dekontaminationsfaktor. Obwohl Hohorst /18/ seine Abscheideversuche für Rn 220 in einer CO₂-Atmosphäre durchführte, darf mit der gleichen Wirkung in einer N₂-Atmosphäre gerechnet werden. Die Molekül-Durchmesser von CO₂ = 2,8 Å und von N₂ = 3,0 Å sind fast identisch /21/.

3.5 Jod

Bei der Kernspaltung werden die Jodisotope J 127 bis J 139 gebildet, von denen nur das Jodisotop 127 stabil ist. Da für thoriumhaltige Brennelemente eine Mindestkühlzeit von 300 Tagen benötigt wird, sind bis auf das stabile J 127 und das langlebige Jodisotop 129 alle anderen Jodisotope zerfallen. Die Kühlzeit von mindestens 300 Tagen für thoriumhaltige Brennelemente ergibt sich aus dem Beta-Zerfall des Pa 233, $t_{1/2} = 27,4$ d, zu U 233.

Nach der Auflösung liegt das Spaltjod bevorzugt in elementarer Form als Jodmolekül vor, wie folgende chemische Gleichungen zeigen /22/:



Aufgrund seines hohen Dampfdruckes gelangt es zum größten Teil sofort in das Auflöserabgas.

Da die Auflösung der HTR-Mischoxid-Partikeln kontinuierlich erfolgt (Kapitel 2.4), wird bis zu 99 % des in den Brennstoffpartikeln entstandenen Jods durch die durch den Auflöser geleitete Perlluft aus dem Auflöser ausgetrieben /23/.

Joddämpfe sind giftig und führen zu Entzündungen der Nasen- und Augenschleimhäute. Darüber hinaus gehört Jod 129 zu den Nukliden mit einer hohen Radiotoxizität /10/. Eine Inkorporation erfolgt primär nicht über die Atemwege, sondern durch die Anreicherung des Jods über den Weide-Kuh-Milchpfad /24/. Das kritische Organ für Jod ist die Schilddrüse des Kleinkindes.

Aus der Gasphase kann das Jod entweder durch eine Naßwäsche /30/ oder an festem Sorptionsmaterial /36/ abgeschieden werden. In der Bundesrepublik Deutschland hat man sich für den Einsatz von festen Sorptionsmaterialien entschieden. Seit September 1975 wird ein Filter mit anorganischem Jod-Sorptionsmaterial (AC 6120 der Fa. Südchemie, München) in der WAK betrieben. Der gemessene DF ist größer als 10^3 . Das Produkt AC 6120 ist ein auf Silicagel als Trägermaterial aufgebrachtes und wirksames AgNO_3 -Sorbent /25,26/.

3.6 Rutheniumtetraoxid

Als Element der achten Nebengruppe kann das Ruthenium in allen Oxidationsstufen von Null bis Acht auftreten. Von besonderer Bedeutung ist dabei für das Auflöserabgas das Rutheniumtetraoxid, weil es bei Raumtemperatur verdampft /27,28/. Der durch den Auflöser geleitete Luftsauerstoff hat bei den dort herrschenden Temperaturen keinen nennenswerten Einfluß auf die Rutheniumtetraoxid-Bildung. Die Bildung und Verflüchtigung des Rutheniumtetraoxids wird durch die HNO_3 -Konzentration des Auflösers bestimmt, wie aus Bild 6 ersichtlich wird.

Rutheniumtetraoxid ist eine sehr giftige Substanz mit einem charakteristischen, durchdringenden, ozonartigen Geruch, welches die Schleimhäute des Halses empfindlich angreift. Bei der Kernspaltung bilden sich alle bekannten Rutheniumisotope. Mit stei-

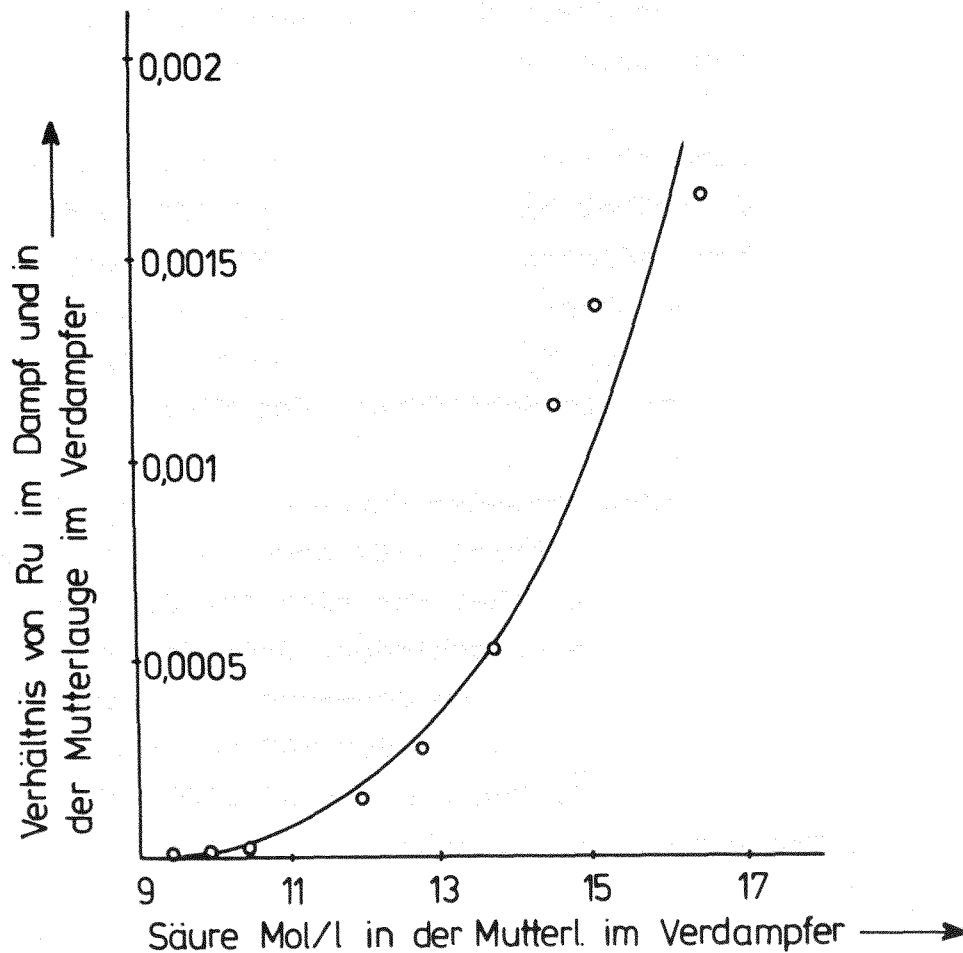


Bild 6: RuO_4 -Flüchtigkeit in Abhängigkeit von der Molarität der HNO_3 nach /29/

gendem Abbrand nimmt die Menge der stabilen Ru-Isotope zu, während die Menge der instabilen Isotope, Ru 103 und Ru 106, merklich geringer wird. Das Ru 103 wird als Isotop mit mittlerer Radiotoxizität eingestuft und das Ru 106 gilt als Isotop mit hoher Radiotoxizität /10/.

Rutheniumtetraoxid ist sehr instabil und zerfällt in Gegenwart von H_2O , beim Kontakt mit Wänden und durch Lichteinwirkung in RuO_2 . Das aus RuO_4 entstandene RuO_2 wird als Aerosol im Abgas mitgeführt und muß durch entsprechende Filter zurückgehalten

werden. Rutheniumtetraoxid selbst kann mit gutem Erfolg an Silicagel adsorbiert werden /27/.

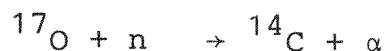
3.7 Kohlenstoffisotop C 14

Das C 14 entsteht im wesentlichen im Reaktor über die drei kernphysikalischen Prozesse /30/:

1. über eine (n,p)-Reaktion aus N 14



2. über eine (n, α)-Reaktion aus O 17



3. über eine (n, γ)-Reaktion aus C 13



Für die Entstehung von C 14 im Mischoxidkern eines HTR-Brennelements ist praktisch nur die 1. Reaktion von Bedeutung. Im Brennstoff variiert je nach Herstellungsverfahren der Stickstoffanteil. Es kann prinzipiell davon ausgegangen werden, daß der Stickstoffanteil kleiner als 50 ppm ist und in Zukunft weiter gesenkt werden kann /31/. Bei der Auflösung der Mischoxidkerne im THOREX-Reagenz wird das C 14 in Form von $^{14}\text{CO}_2$ oder $^{14}\text{CH}_4$ aus dem Auflöser freigesetzt und gelangt in die Auflöserabgasstrecke.

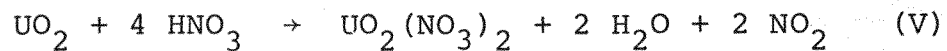
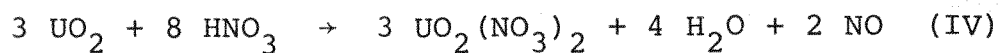
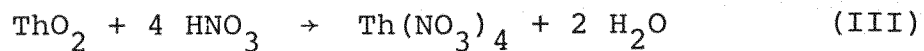
Das Kohlenstoffisotop C 14 wird als Radionuklid mit geringer Radiotoxizität eingestuft /10/. Das kritische Organ ist der gesamte Körper. Entscheidend für die Strahlenbelastung ist die C 14-Aufnahme durch pflanzliche und tierische Produkte.

Die Abtrennung der $^{14}\text{CO}_2$ kann quantitativ durch chemische Fällung erfolgen /30,70/. In Zukunft ist jedoch mit einer Senkung des Stickstoffanteils bei der Mischoxidherstellung zu rechnen. Für eine großtechnisch zu betreibende Wiederaufarbeitungsanlage

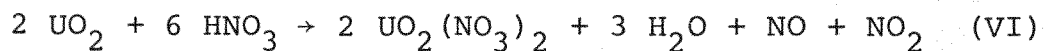
ist deshalb ein einzelner Verfahrensschritt zur CO₂-Abtrennung im Auflöserabgas nicht vorgesehen.

3.8 Stickoxide

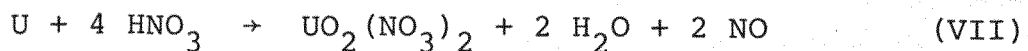
Die Auflösung von Th/U-Mischoxiden im THOREX-Reagenz beschreiben folgende chemische Gleichungen /74/:



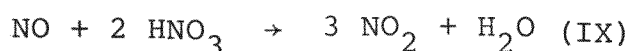
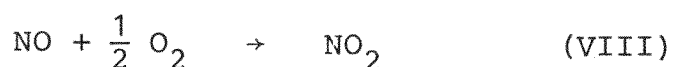
Wie aus den chemischen Gleichungen ersichtlich ist, werden Stickoxide nur bei der Auflösung von UO₂ gebildet. Je nach Auflösertemperatur und Säurekonzentration überwiegt bei der Auflösung von UO₂ die Gleichung IV oder die Gleichung V. Zur Ermittlung der bei der Auflösung von Uranoxid freiwerdenden Stickoxidmenge bedient man sich auch folgender durchschnittlichen Gesamtgleichung /32/:



Sollte bei der Auflösung des erbrüteten Urans dieses nicht als Uranoxid sondern als Metall vorkommen, findet ebenfalls eine Stickoxidbildung statt. Folgende chemische Gleichung beschreibt diesen Vorgang /75/:



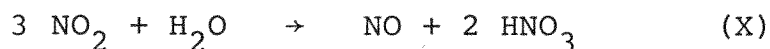
Das bei Reaktionen von Uranoxid und Uran gebildete NO reagiert seinerseits mit dem Luftsauerstoff, der durch den Auflöser gepulst wird, oder mit der Salpetersäure zu Stickstoffdioxid, wie aus den Gleichungen VIII und IX hervorgeht:



Eine Aussage, in welchem Verhältnis NO zu NO₂ bei der Auflösung freigesetzt wird, ist, wie oben beschrieben, von vielerlei Faktoren abhängig und daher nicht ohne weiteres möglich.

Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid sind beides sehr giftige Gase. Stickstoffmonoxid ist ein farb- und geruchloses Gas. Stickstoffdioxid bildet rotbraune und stechend riechende Dämpfe /33,34/.

Die Rückhaltung von NO_x ist durch eine Aufoxidierung von NO zu NO₂ (Gl. VIII) und anschließender Auswaschung in Wasser möglich.



Die bei der Auswaschung gewonnene verdünnte Salpetersäure kann aufkonzentriert und zum Brennstoffauflöser zurückgeführt werden. Die nicht aufoxidierten Stickstoffmonoxidemengen und die nicht ausgewaschenen Stickstoffdioxidmengen werden mit dem Auflöserabgas weitertransportiert und mit dem Sauerstoff gemeinsam abgetrennt. Hierauf wird in Kapitel 4.2 noch ausführlich eingegangen.

3.9 Radiolysewasserstoff

Bei der Auflösung der Brennstoffpartikeln in nitrathaltigen Lösungen muß mit Radiolysewasserstoff gerechnet werden. Nach Baumgärtner /32/ wird mit 0,1 Moleküle H₂ pro 100 eV im System absorbiertes radioaktiver Zerfallsleistung gerechnet. Die Berechnung der gebildeten Radiolysewasserstoffmenge ist wie folgt möglich:

$$\begin{aligned} \text{Zerfallsleistung} & \left[\frac{\text{W}}{\text{BE}} \right] \cdot 6,24 \cdot 10^{18} \left[\frac{\text{eV}}{\text{Ws}} \right] \cdot 0,001 \left[\frac{\text{Moleküle H}_2}{\text{eV}} \right] \\ & \cdot \frac{1}{(6,023 \cdot 10^{23})} \left[\frac{\text{Mol}}{\text{Moleküle H}_2} \right] \cdot 3600 \left[\frac{\text{s}}{\text{h}} \right] \cdot 22,4 \left[\frac{1}{\text{Mol}} \right] = \left[\frac{\text{lh}_2}{\text{hBE}} \right] \end{aligned}$$

3.10 Aerosole und Wassertröpfchen

Grundsätzlich kann Radioaktivität nicht nur durch gasförmige Spaltprodukte in die Atmosphäre gelangen, sondern auch durch Aerosole und Wassertröpfchen, auf deren Rückhaltung besonders geachtet werden muß. Aerosole und Wassertröpfchen sind oft so klein und leicht, daß sie sich auch nach langer Zeit nicht absetzen. Sie können noch kleinere Teilchen an sich binden und auf diese Weise auch feste Radionuklide "im Huckepackverfahren" ins Freie befördern. Die Rückhaltung von Aerosolen mit besonders qualifizierten mechanischen Filtern gelingt praktisch hundertprozentig und ist als bewährte Technik anzusehen.

3.11 Das Gesamtabgas nach der Auflösung

Die Mischoxidpartikeln werden vor ihrer Auflösung (Kapitel 2.3) von der Graphitmatrix getrennt. Der Verbrennung des Brennelementgraphits kommt heute als Head-End-Verfahren die größte Bedeutung zu /35/. Aus dem Ofen können die Schwermetallpartikeln als Asche abgezogen werden. Bei einem Abbrand bis 10 % fifa ist mit keiner Beschädigung der Uran-Thorium-Mischoxid-Partikeln zu rechnen. Somit können auch kaum Spaltprodukte in Gas- oder Aerosolform entweichen. Bei Abbränden bis 20 % fifa ist die Kryptonfreisetzung während der Verbrennung des Brennelementgraphits zu 7 % \pm 2 % gemessen worden. Schmidt /2/ ermittelte für Abbrände von 70 % fifa, daß fast das gesamte Kr 85- und C 14-Inventar während der Verbrennung des Brennelementgraphits freigesetzt wurde. Eine verbindliche Aussage über die bei der Verbrennung des Brennelementgraphits freiwerdenden gasförmigen Spaltprodukte ist wegen fehlender Daten bisher nicht möglich.

Die erwartete Zusammensetzung des Auflöserabgases wird in Tabelle 1 wiedergegeben. Folgende Voraussetzungen wurden zugrunde gelegt:

1. Der Brennelementgraphit wurde vollständig vom (U/Th)O₂-Kern getrennt.

2. Die Abgaszusammensetzung ist konstant, weil die Partikeln kontinuierlich aufgelöst werden.
3. Alle gasförmigen Spaltprodukte werden ausschließlich bei der Auflösung frei.
4. Der Abbrand beträgt 8 % fima.

Für die Umrechnung von fifa und fima gilt /37/:

$$\text{fima} = \frac{\text{fifa}}{1+m} \quad (1)$$

5. Die Brennelemente wurden 365 Tage zwischengelagert, d. h. "abgekühlt".
6. Es sollen pro Stunde 560 Brennelemente aufgearbeitet werden. Die Verfügbarkeit der Anlage beträgt 200 Tage/Jahr.
7. Die Auflösung erfolgt vollständig.
8. Die zur Thoriumkonzentration und Höhenstandsmessung durch eine Kaskade von Auflösern geperlte Luftmenge beträgt in Angleichung an den JUPITER-Auflöser (Kapitel 2.3) 1,5 l/BE.
9. Die Zusammensetzung der Luft ist nach Gmelin /72/:

Stickstoff:	78,03 Vol-%
Sauerstoff:	20,99 Vol-%
Argon:	0,933 Vol-%
Kohlendioxid:	0,03 Vol-%
H ₂ , Ne, He, Kr, Xe	< 0,013 Vol-%

10. 60 % der Stickoxide werden in einem Kühler hinter dem Auflöser abgeschieden (Kapitel 3.8).
11. Der Taupunkt des Abgases beträgt 20°C.

Element	g/BE (Ci/BE) /38/	kg/a (Ci/a)	Volumen- anteil im Auflö- serabgas %	Rückhalte- methode u. DF	Kritisches Organ	Radioak- tives Isotop	Herkunft	Zer- falls- art	Halbwert- zeit /39,40/
Wasser- stoff	$1,05 \cdot 10^{-5}$ ($1,09 \cdot 10^{-2}$)	$2,82 \cdot 10^{-2}$ ($1,22 \cdot 10^3$)	0,008	Rekombi- nation mit O ₂	Gesamt- körper	Tritium	Spalt- produkt, Radio- lyse	β	$1,23 \cdot 10^1$ a
Kohlen- stoff	$5,50 \cdot 10^{-4}$ ($2,45 \cdot 10^{-3}$)	1,48 ($2,74 \cdot 10^2$)	s. CO ₂	Fällung, Molsieb	Gesamt- körper	C 14	Aktivie- rungs- produkt	β	$5,73 \cdot 10^3$ a
Krypton	$1,29 \cdot 10^{-2}$ ($3,96 \cdot 10^{-1}$)	$3,46 \cdot 10^1$ ($4,44 \cdot 10^4$)	0,223	Tiefte- tempe- raturreti- fikation 10 ³	Haut	Kr 85	Spalt- produkt	$\beta \gamma$	$1,08 \cdot 10^1$ a
Ruthen- tetra oxid	$1,32 \cdot 10^{-5}$ ($2,02 \cdot 10^{-4}$)	$3,53 \cdot 10^{-2}$ ($2,26 \cdot 10^1$)	$< 3 \cdot 10^{-4}$	Zerfall bei Kon- takt mit Leitungen und H ₂ O, Silicagel	Niere, Knochen	Ru 103 Ru 106	oxidier- tes Spalt- produkt durch HNO ₃	$\beta \gamma$	$3,95 \cdot 10^1$ d 1,00 a
Jod	$6,43 \cdot 10^{-3}$ ($8,79 \cdot 10^{-7}$)	$1,73 \cdot 10^1$ ($9,85 \cdot 10^{-2}$)	0,084	Naßwäsche, Sorptions- material DF=10 ³	Schild- drüse Klein- kind	J 129	Spalt- produkt	$\beta \gamma$	$1,70 \cdot 10^7$ a
Xenon	$1,28 \cdot 10^{-1}$ (—)	$3,44 \cdot 10^2$ (—)	1,402	—	—	—	Spalt- produkt	—	—
Radon	$3,41 \cdot 10^{-13}$ ($3,12 \cdot 10^{-4}$)	$9,19 \cdot 10^{-10}$ ($3,50 \cdot 10^1$)	≈ 0	Molekular- sieb Zeolon 900 H DF=1,5 · 10 ³	Atem- trakt	Rn 220	Zerfalls- produkt	α	$5,56 \cdot 10^1$ s
Stickoxide	$3,12 \cdot 10^{-2}$ (—)	$8,38 \cdot 10^1$ (—)	1,436	Reaktion mit H ₂ ,NH ₃	Nerven- gas, Lunge	—	Auflöser- produkt	—	—
Wasserdampf 20°C, P _s = 0,024 bar	$2,94 \cdot 10^{-5}$ (—)	$7,91 \cdot 10^{-2}$ (—)	0,100	Taupunkt am Molsieb <-80°C	—	—	Auflöser- produkt	—	—
Stickstoff	1,46 (—)	$3,94 \cdot 10^3$ (—)	75,56	—	—	—	Leckluft, Auflöser- luft	—	—
Sauerstoff	$4,5 \cdot 10^{-1}$ (—)	$1,21 \cdot 10^3$ (—)	20,23	Verbren- nung	—	—	Leckluft, Auflöser- luft	—	—
Argon	$2,5 \cdot 10^{-2}$ (—)	$6,71 \cdot 10^1$ (—)	0,903	—	—	—	Leckluft, Auflöser- luft	—	—
Kohlen- dioxid	$5,62 \cdot 10^{-4}$ (—)	1,51 (—)	0,057	Molsieb, Fällung	—	—	Leckluft, Auflöser- luft	—	—
Aerosole	— (—)	— (—)	< 0,01	mech. Filter	—	—	—	—	—

Tabelle 1: Zusammensetzung des Auflöserabgases bei 8 % fima
und 365 Tage Zwischenlagerung

4. Abgasbehandlung als integrales Konzept

4.1 Verschiedene Konzepte zur Reinigung der Auflöserabgase

Die Bilder 7 bis 9 zeigen verschiedene integrale Abgasstrecken zur Reinigung der Auflöserabgase. Obwohl diese Reinigungssysteme bisher nur in Verbindung mit der Entsorgung von Leichtwasserreaktoren diskutiert wurden, können sie weitestgehend auch für die Reinigung des Abgases bei der Auflösung von HTR-Brennstoff übernommen werden. Im einzelnen handelt es sich im Bild 7 um das Konzept der amerikanischen Firma Airco für die japanische Tokai-Mura-Anlage, im Bild 8 um das Schema von INEL (Idaho, USA) und der Versuchsanlage des C. E. A. in Fontenay-aux-Roses (Frankreich) und im Bild 9 um die Versuchsanlage des KfK in Karlsruhe /41,16/.

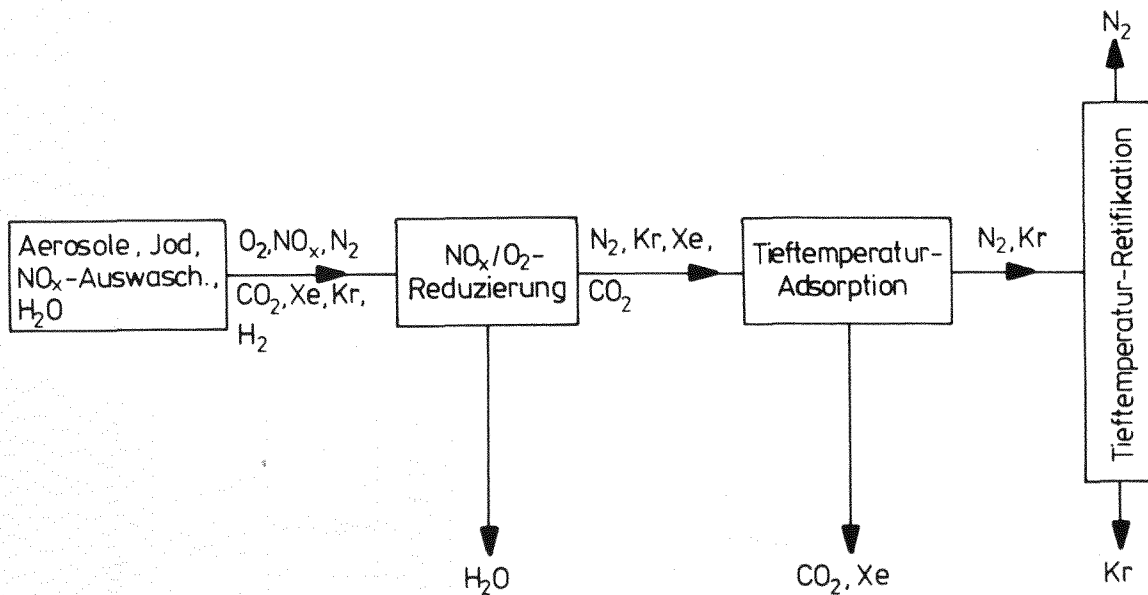


Bild 7: Die Airco-Anlage nach /41,16/

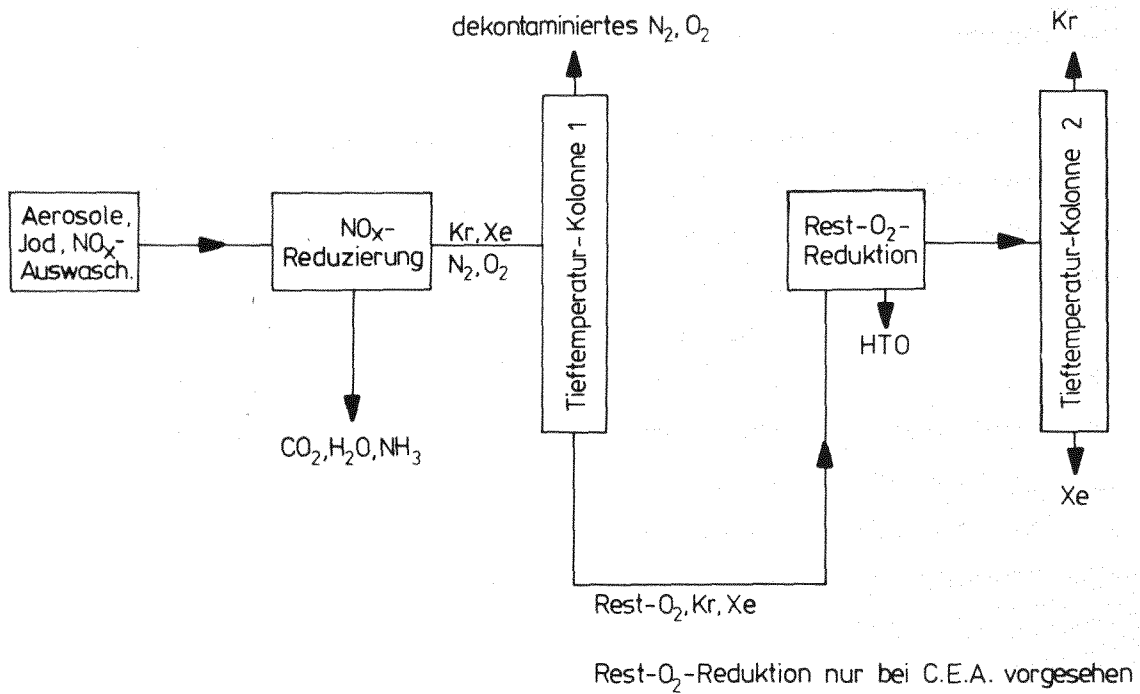


Bild 8: C. E. A.-Anlage und INEL (Idaho)-Anlage
(USA) nach /41,16/

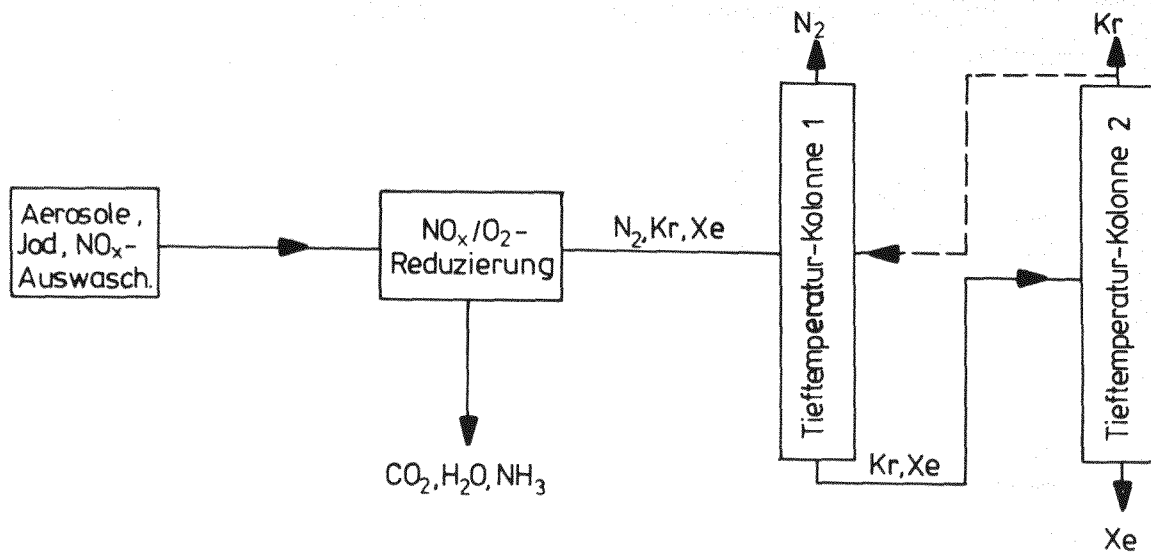
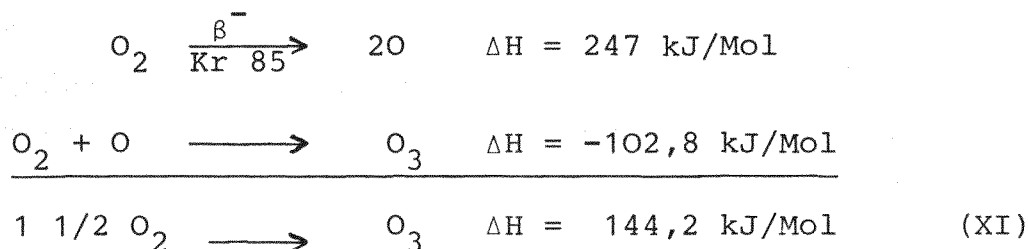


Bild 9: Die KfK-Anlage nach /41,16/

Auffallend ist beim Vergleich der Bilder 7 bis 9, daß ein deutlicher Unterschied in der NO_x - und O_2 -Behandlung des Auflöserabgases besteht. Im Airco- und KfK-Konzept ist eine gleichzeitige Reduktion von O_2 und NO_x vor der Tieftemperaturdestillation vorgesehen. Bei C. E. A. und INEL wird nur das NO_x reduziert. Das Restabgas, bestehend aus N_2 , O_2 , Kr und Xe, wird verflüssigt.

4.2 Die Notwendigkeit der Reduktion von Sauerstoff und Stickoxiden vor der Tieftemperaturdestillation

Eine enge Nachbarschaft von Kr, Xe, N_2 und O_2 , soweit eine Sauerstoffabtrennung vor der Tieftemperaturanlage nicht vorgenommen wird, ist in der gemeinsamen flüssigen Phase gegeben und führt, durch die Beta-Strahlung des Kr 85 verursacht, zur Ozonbildung entsprechend den Gleichungen /42/.



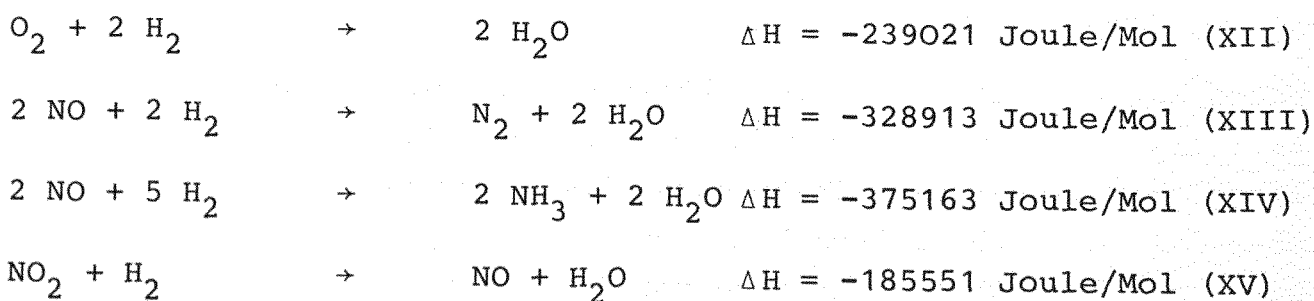
Wegen der theoretischen Möglichkeit eines explosionsartigen Zerfalls von Ozon könnte dies, wenn es in größeren Mengen vorliegt, ein Sicherheitsrisiko darstellen. Es muß in einem solchen Fall mit erheblichen Betriebsstörungen gerechnet werden. Durch die Sauerstoffabtrennung vor der Tieftemperatur-Destillations-Anlage, wie in den Abgassystemen in Bild 7 und Bild 9 vorgesehen, wird eine Ozonbildung und damit auch ein explosionsartiger Zerfall in der flüssigen Phase vermieden. In der Idaho-Anlage (Bild 8) verzichtet man bewußt auf eine Sauerstoffabtrennung. Durch eine kurze Verweilzeit von Krypton und Sauerstoff in der flüssigen Phase bleibt dort die Ozonbildung auf ein ungefährliches Minimum beschränkt. In einer deutschen Anlage wird zur Vereinfachung des Sicherheitsnachweises im Genehmigungsverfahren eine Sauerstoffabtrennung vor der Tieftemperaturanlage angestrebt.

Das NO_x kristallisiert bei -10°C und würde ohne vorherige Behandlung in den Leitungen sich festsetzen und zu Verstopfungen führen. Deshalb sehen alle Prozesse eine NO_x -Entfernung vor der Tieftemperaturanlage vor.

Die Sauerstoff- und die Stickoxid-Abtrennung aus dem Auflöserabgas ist durch Reduktion in der Gasphase möglich. Bisher erfolgte die Reduktion der Stickoxide und des Sauerstoffs ausschließlich mit Wasserstoff an einem Katalysator. Ziel dieser Arbeit ist es, die Abtrennung von NO_x und O_2 thermisch mit Wasserstoff bzw. Ammoniak durchzuführen. Abschließend erfolgt eine Bewertung des katalytischen und des thermischen Reduktionsverfahrens.

4.2.1 Die Reduktion von Sauerstoff und Stickoxiden mit Wasserstoff bzw. Ammoniak

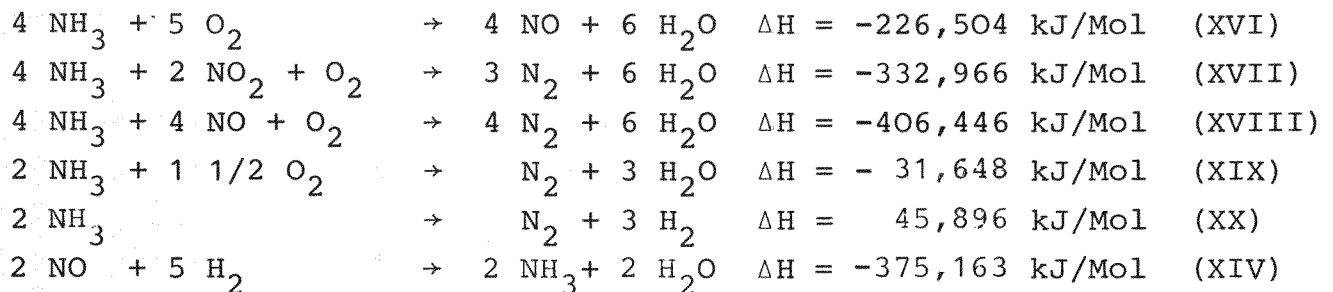
Bei der Reaktion von Sauerstoff, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid mit Wasserstoff ergeben sich folgende Reaktionsgleichungen /43/:



In welchem Verhältnis die Reaktionen XIII und XIV in einem thermischen Reaktor ablaufen, ist unbekannt. Somit war eine Vorhersage über die Entstehung von Ammoniak nicht möglich.

Die Reaktion von Stickoxiden und Sauerstoff mit NH_3 verläuft in Anwesenheit eines Katalysators und bei Einhaltung spezifischer Randbedingungen selektiv. Der im Abgas vorhandene Sauerstoff nimmt dann nicht an der Reaktion teil /69/. In einem thermischen Reaktor kann die Umsetzung von Stickoxiden und Sauerstoff

generell auch mit Ammoniak statt mit Wasserstoff erfolgen. Folgende Einzelreaktionen veranschaulichen diesen Vorgang /44,45, 46,47/:



Auch bei der thermischen Reduktion von NO_x und O_2 mit NH_3 war keine Voraussage über die Verhältnisse der Einzelreaktionen in der Gesamtreaktion möglich.

4.2.2 Die Explosionsgrenzen der eingesetzten Reduktionsstoffe

Wie im vorangehenden Kapitel gezeigt, sollen die im Auflöserabgas befindlichen Komponenten Sauerstoff, Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Wasserstoff bzw. Ammoniak reduziert werden. Dabei können sich explosive Gemische ausbilden. Da der Anteil der Stickoxide im Abgas (Tabelle 1) wesentlich geringer ist als der Anteil des Sauerstoffs, wurden die unten aufgezeigten Explosionsgrenzen nur auf ein Stickstoff-Sauerstoff-Wasserstoff- bzw. Ammoniak-Gemisch bezogen.

Für die Reaktion von O_2 mit H_2 bzw. O_2 mit NH_3 wird allgemein die Existenz einer Explosionshalbinsel angenommen, also ein von einer unteren und oberen Explosionsgrenze eingeschlossenes Explosionsgebiet. Diese Grenzen werden üblicherweise in Vol-% des brennbaren Stoffes bei etwa 20°C Raumtemperatur und etwa 760 Torr Gesamtdruck angegeben. Für Wasserstoff in Luft liegt das Explosionsintervall zwischen 4 % und 75 % und für Ammoniak in Luft liegt das Explosionsintervall zwischen 15 % und 28 % /48,49/.

Bild 10 zeigt den Explosionsbereich eines O_2/N_2 -Gemisches in Abhängigkeit vom Wasserstoffanteil. Es ist deutlich zu erkennen, daß unterhalb eines Sauerstoffanteils von 4,9-Vol-% unabhängig vom Wasserstoffgehalt eine Explosion auszuschließen ist.

Für NH_3 liegen derartig umfangreiche Daten über den Explosionsbereich in unterschiedlichen O_2/N_2 -Gemischen nicht vor.

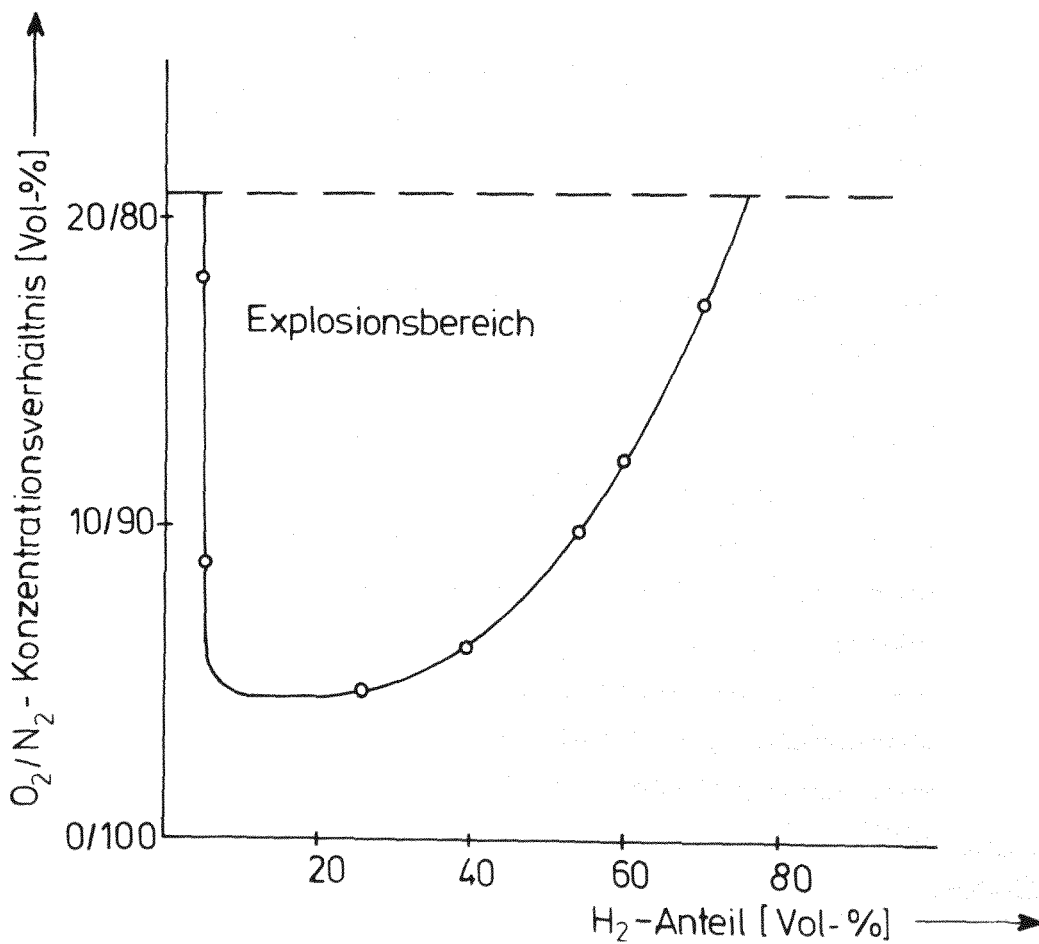
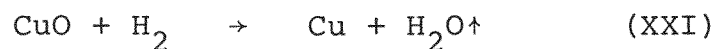


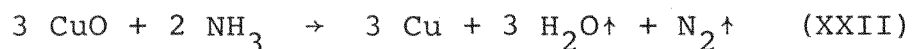
Bild 10: Veränderung der Explosionsgrenzen durch Stickstoffinertisierung nach /48/

4.2.3 Die Reinigung des Auflöserabgases von überschüssigem Reduktionsstoff H_2 bzw. NH_3

Eine technische Umsetzung von O_2 und NO_x kann mit der stöchiometrischen Mindestwasserstoff- bzw. stöchiometrischen Mindestammoniak-Menge durchgeführt werden. Will man mit dieser Mindestmenge eine vollständige Umsetzung erreichen, so ist von einer idealen Vermischung von O_2 , NO_x und H_2 bzw. O_2 , NO_x und NH_3 auszugehen. Da eine ideale Durchmischung nicht vorliegen wird, betreibt man die Reduktion von O_2 und NO_x mit einem H_2 - bzw. NH_3 -Überschuß. Der überschüssige Wasserstoff, gegebenenfalls tritiumhaltig, wird beim Kontakt mit erhitztem Kupferoxid zu Wasser oxidiert, wobei das Kupferoxid reduziert wird.



Ammoniak reduziert erhitztes Kupferoxid ebenfalls, wobei Wasser und Stickstoff entstehen /52/.



4.3 Gesamtkonzept einer Uran-Thorium-Auflöserabgasbehandlung

Bild 11 zeigt das Konzept eines integralen Systems für die Reinigung des Abgases aus der Auflösung von Uran/Thorium-Brennstoff. Das Abgas durchströmt die einzelnen Komponenten der Abgasstrecke wie folgt:

1. Im Kühler ($\approx 30^\circ C$) werden Wasser, Stickoxide und Aerosole abgeschieden. Es entsteht verdünnte Salpetersäure, die aufkonzentriert zum Brennstoffauflöser zurückgeführt werden kann (Kapitel 3.8).
2. Tropfenabscheidung mit anschließender Aerosolabscheidung.
3. Jodabscheidung im Jodfilter ($\approx 150^\circ C$)

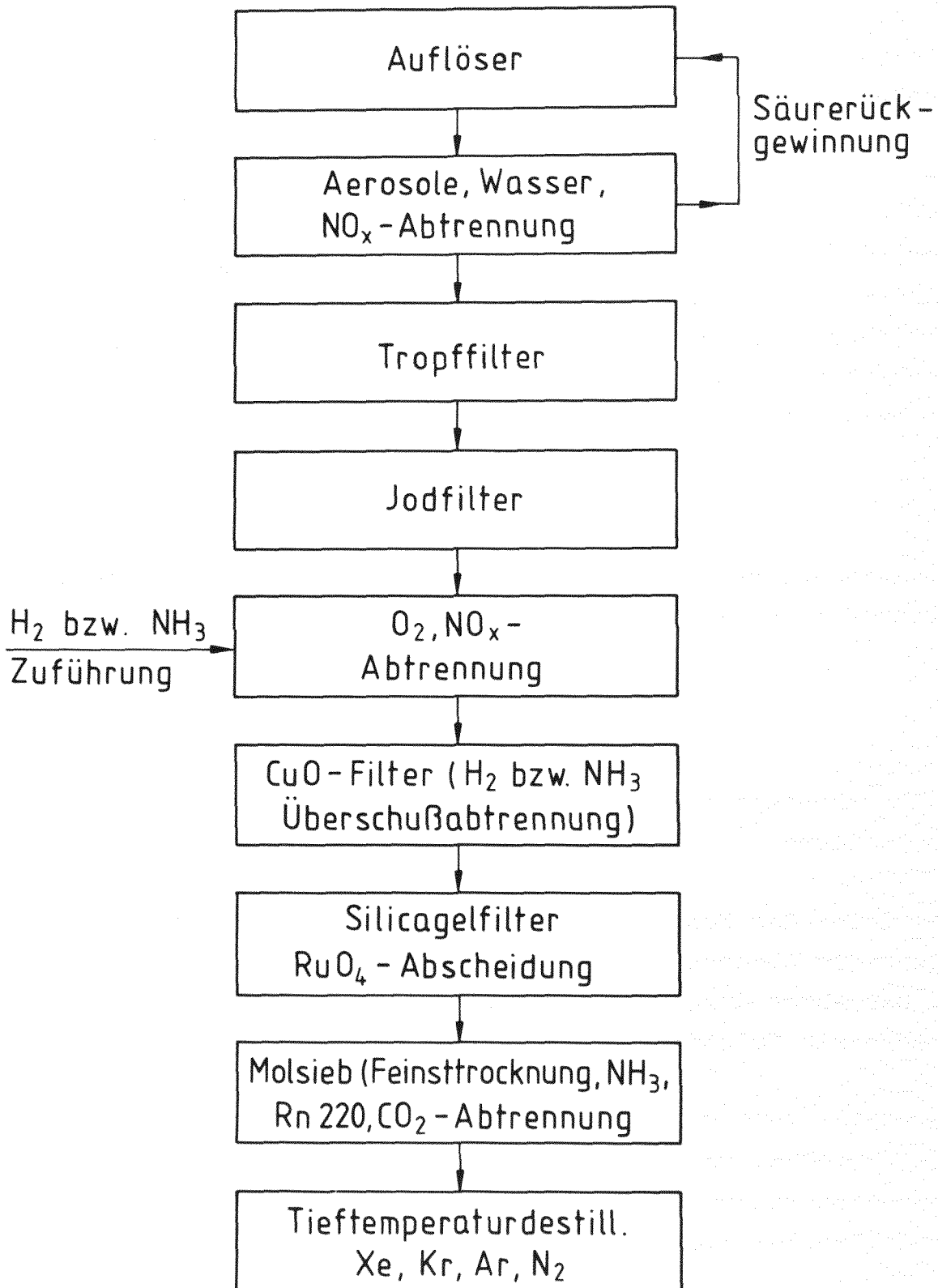


Bild 11: Integrales Auflöserabgaskonzept

4. Sauerstoff- und NO_x -Abtrennung durch Reduktion mit Wasserstoff bzw. Ammoniak und anschließender Grobtrocknung des Gases im Kühler.
5. Abtrennung vom überschüssigen Wasserstoff bzw. Ammoniak (gegebenenfalls noch tritiumhaltig) an CuO .
6. Vortrocknung des Gases durch Silicagel, Rückhaltung des RuO_4 .
7. Feintrocknung des Gases an Molsieben, Kohlendioxidrückhaltung, Rückhaltung von NO_x - und NH_3 -Spuren, Rückhaltung von Rn 220.
8. Separieren von Krypton und Xenon von Stickstoff und Argon in der Tieftemperatur-Destillationsanlage.

5. Theoretische Betrachtungen zum thermischen Rekombinator

In Systemen, in denen chemische Reaktionen ablaufen, bilden sich zwischen den reagierenden Stoffen Gleichgewichte aus. Wie weit eine Reaktion letztendlich möglich ist, hängt vom Partialdruck der Reaktanten und der Temperatur ab. Durch eine Berechnung von Gleichgewichtskonzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur kann vorgeklärt werden, ob eine thermische Rekombination von Stickoxiden und Sauerstoff mit Wasserstoff bzw. Ammoniak in einer Stickstoffatmosphäre möglich ist. Die oben genannten Forderungen zur Berechnung des Gleichgewichts in Abhängigkeit von der Temperatur können durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden /51/:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot (\Delta S_R - R_m \cdot (\sum v_i) \cdot \ln \frac{p}{p_0} - R_m \cdot \ln K_p) \quad (2)$$

Für alle Reaktionspartner auf der linken Seite der Reaktionsgleichung ist v negativ und für alle Reaktionsprodukte auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung ist v positiv.

Für den Gleichgewichtszustand gilt $\Delta G_R = 0$. Durch Umstellung von Gleichung 2 kann K_p berechnet werden.

$$K_p = \exp \left[- \frac{\frac{\Delta H_R}{T} + \frac{\Delta S_R}{R_m}}{1} - (\sum v_i) \cdot \ln \frac{p}{p^0} \right]$$

Die molare Enthalpie bzw. die molare Entropie wird nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$\Delta H_R = \sum_{i=0}^n (v_i \cdot H_{Ri}) \quad (3)$$

$$\Delta S_R = \sum_{i=0}^n (v_i \cdot S_{Ri}) \quad (4)$$

Mit Hilfe der ermittelten Gleichgewichtskonstanten kann auf den Molanteil der einzelnen Gase im Gleichgewicht geschlossen werden:

$$K_p = \prod_{i=0}^n \left(\frac{n_i''}{\sum n} \right)^{v_i} \quad (5)$$

Der Molanteil im Gleichgewicht errechnet sich aus dem Molanteil der Ausgangsmischung unter Berücksichtigung des Reaktionsumsatzes.

$$n_i'' = n_i' + v_i \cdot f \quad (6)$$

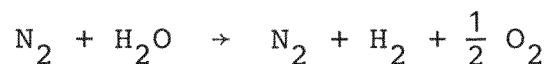
Die Summe der Mole berechnet sich wie folgt:

$$\sum n = \sum n_i' + f \cdot (\sum_{i=0}^n v_i) \quad (7)$$

Im folgenden wurde unter Verwendung der oben angegebenen Gleichungen eine Gleichgewichtsberechnung für ein Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffgemisch durchgeführt. Auf eine Berechnung der Gleichgewichtskurven für andere Gemische wurde

wegen des großen Umfangs und der notwendigen umfangreichen Annahmen, die zu Fehlschlüssen führen können, verzichtet.

Für Gleichgewichtsbetrachtungen ist es unerheblich, ob es sich um eine Rekombination oder Dissoziation handelt. Wegen des mathematisch geringeren Aufwands wurde der Zerfall von Wasserdampf in Sauerstoff und Wasserstoff in einer Stickstoffatmosphäre berechnet. Der Zerfall des Wassers wird durch folgende chemische Gleichung ausgedrückt:



Die stöchiometrischen Faktoren lauten:

$$v_{\text{N}_2} = \pm 1$$

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = -1$$

$$v_{\text{H}_2} = +1$$

$$v_{\text{O}_2} = +0,5$$

Die molare Reaktionsenthalpie bzw. die molare Reaktionsentropie ergibt sich wie folgt:

$$\Delta H_{\text{RH}_2\text{O}} = v_{\text{N}_2} \cdot H_{\text{N}_2} + v_{\text{H}_2\text{O}} \cdot H_{\text{H}_2\text{O}} + v_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{H}_2} + v_{\text{O}_2} \cdot H_{\text{O}_2} + v_{\text{N}_2} \cdot H_{\text{N}_2}$$

$$\Delta S_{\text{RH}_2\text{O}} = v_{\text{N}_2} \cdot S_{\text{N}_2} + v_{\text{H}_2\text{O}} \cdot S_{\text{H}_2\text{O}} + v_{\text{H}_2} \cdot S_{\text{H}_2} + v_{\text{O}_2} \cdot S_{\text{O}_2} + v_{\text{N}_2} \cdot S_{\text{N}_2}$$

Aus Bild 12 wird ersichtlich, daß die Enthalpie bzw. Entropie eine Funktion der Temperatur ist. Die entsprechenden Werte sind nach Knacke /50/ berechnet.

Für eine thermische Rekombination in einem Versuchsreaktor sollen folgende Volumenströme verwendet werden:

$$\dot{V}_{\text{N}_2} = 600 \text{ l/h}, \dot{V}_{\text{H}_2} = 12 \text{ l/h}, \dot{V}_{\text{O}_2} = 6 \text{ l/h}$$

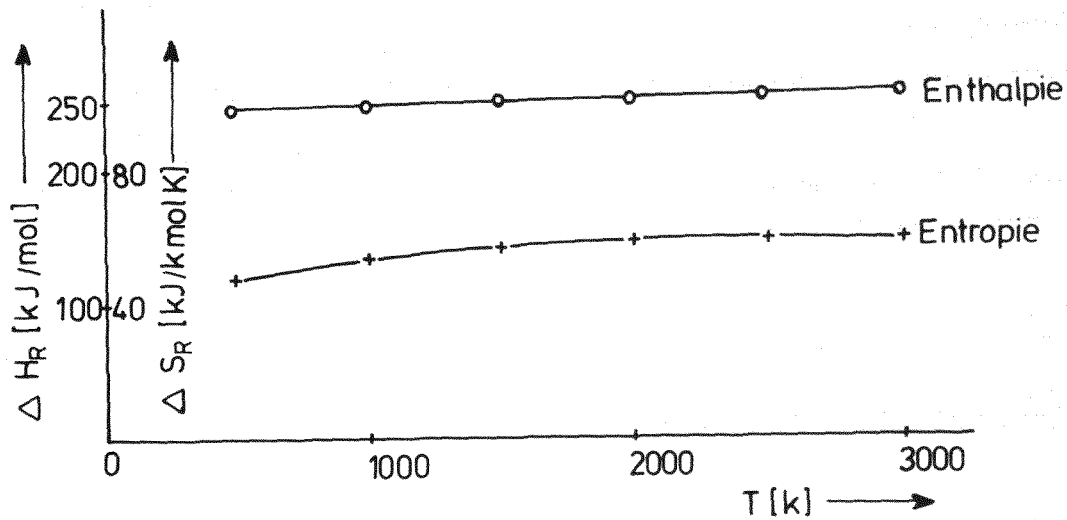


Bild 12: Enthalpie und Entropie einer Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur

Daraus ergibt sich ein $\dot{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 12 \text{ l/h}$. Die Gleichgewichtsmischung wird wie folgt berechnet:

$$n''_{\text{N}_2} = n'_{\text{N}_2}$$

$$n''_{\text{H}_2\text{O}} = n'_{\text{H}_2\text{O}} - f$$

$$n''_{\text{H}_2} = f$$

$$n''_{\text{O}_2} = 0,5 \cdot f$$

$$\Sigma n = n'_{\text{N}_2} + n'_{\text{H}_2\text{O}} + 0,5 \cdot f$$

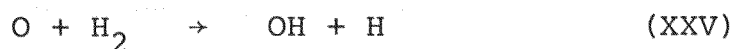
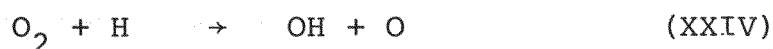
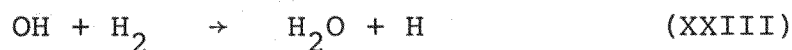
Mittels der aus Gleichung 1 errechneten Gleichgewichtskonstanten und unter Zugrundelegung der Ausgangsmischung können Formelum-satz und Molanteile im Gleichgewicht berechnet werden.

$$K_P = \left[\frac{n''_{H_2O}}{\Sigma n} \right]^{-1} \cdot \left[\frac{n''_{H_2}}{\Sigma n} \right]^1 \cdot \left[\frac{n''_{O_2}}{\Sigma n} \right]^{1/2} \quad (\text{nach Gl. 5})$$

$$K_P = \frac{f \cdot \sqrt{0,5 f}}{(n'_{H_2O} - f) \cdot \sqrt{\Sigma n}}$$

In Bild 13 ist das Ergebnis dieser Berechnungen aufgezeichnet. Wie ersichtlich wird, tritt Dissoziation des Wassers unter den zuvor beschriebenen Voraussetzungen erst bei Temperaturen über 1700 K auf. Dieser Wert stimmt auch mit den in der Literatur angegebenen Werten überein /51/. So ist zum Beispiel bei 2500 K und 1 bar Gesamtdruck erst 14,1 % des Wassers dissoziiert. Betrachtet man ein Sauerstoff-Wasserstoff-Gemisch, so erkennt man, daß bei 2500 K und 1 bar Gesamtdruck 85,9 % rekombiniert sind.

Obwohl nach der Gleichgewichtsberechnung eine H_2 - O_2 -Reaktion bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck vollständig möglich ist, findet diese Reaktion praktisch nicht statt. Eine Gasphasenreaktion von O_2 und H_2 in N_2 tritt erst ein, wenn das Gasgemisch auf eine Temperatur gebracht wird, die die zum Ablauf der auftretenden endothermen, instabilen Verzweigungsreaktionen erforderliche Energie verfügbar macht. Bei ausreichender Energie bildet sich somit eine Kettenreaktion von Radikalzwischenprodukten aus, die von Trzebiatowski /52/ und Streudel /66/ beschrieben wird:



Die Startreaktion wird von beiden unterschiedlich angegeben. Trzebiatowski /52/ beschreibt als Startzwischenprodukt ein Hydroxyl-Radikal



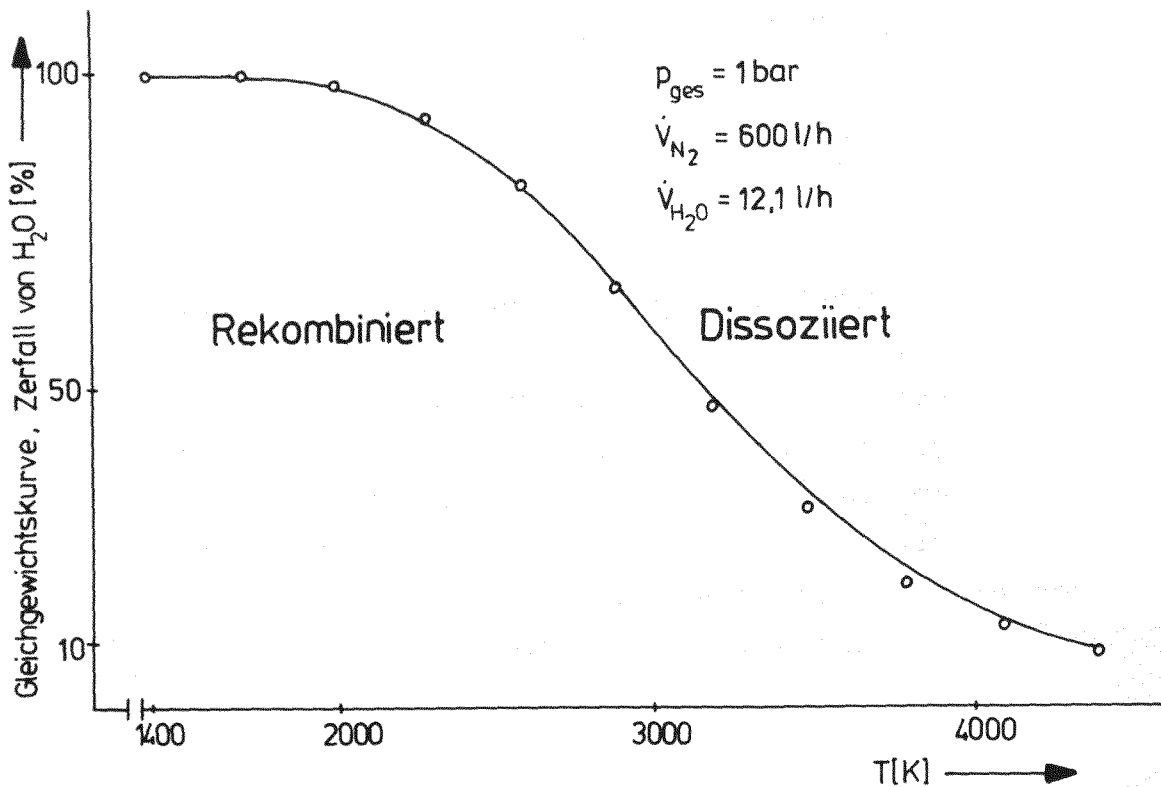


Bild 13: Theoretische Gleichgewichtskurve
des Wassers in einer N_2 -Atmosphäre

$$\dot{V}_{\text{N}_2} = 600 \text{ l/h}$$

$$\dot{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 12,1 \text{ l/h}$$

Streudel /66/ nimmt als Startzwischenprodukt Wasserstoff-Atome an.



Reaktionen von NH_3 mit O_2 sind nicht in einem so umfangreichen Maße untersucht worden wie H_2 - O_2 -Reaktionen. Vier Gleichungen (Gl. XVI bis Gl. XIX) beschreiben die direkten Reaktionen von O_2 und NO_x mit NH_3 . Darüber hinaus zerfällt NH_3 bei den im Reaktor herrschenden Temperaturen auch in seine Elemente. Viele Sekundärreaktionen sind möglich. Dieses heterogene Verhalten ermöglicht keine Voraussage über das tatsächliche Verhalten von NH_3 mit O_2 und NO_x in den untersuchten Reaktoren.

6. Versuche zur thermischen Rekombination

Ziel der Versuche war es, experimentell zu untersuchen, in wie weit eine Entfernung von NO_x und O_2 durch thermische, flammenlose Rekombination mit H_2 oder NH_3 aus dem Auflöserabgas möglich ist.

Damit die Zusammenhänge im thermischen Rekombinator für die Reduktion von O_2 und NO_x auch selektiv analysiert werden konnten, wurde ein umfangreiches Versuchsprogramm durchgeführt. Welche Parameter dabei insgesamt in Betracht gezogen wurden, kann der Tabelle 2 entnommen werden.

Parameter vor Reaktor	Bezug der Angaben	Vorgabegröße der Parameter	phys. Dimension
Stickstoffvolumenstrom	20° C; 1,1 bar	600; 800; 1000	l/h bezogen auf Normzustand
Sauerstoffanteil im Stickstoffstrom	$r_{\text{O}_2}^I = \frac{\dot{V}_{\text{O}_2}}{\dot{V}_{\text{N}_2}}$	0,5; 1,0	Vol- %
Stickoxidanteil im Stickstoffstrom	$r_{\text{NO}}^I = \frac{\dot{V}_{\text{NO}}}{\dot{V}_{\text{N}_2}}$	750; 1500	ppm
Wasserstoffkonzentration hinter Reaktor	vollständige Rekombination bei 730°C ± 20°C	0,5; 1,0; 1,5	Vol- %
Ammoniaküberschuß	stöchiometrischer Überschuß bei 730°C	-40 % bis + 60 % bei konstanter Temperatur	%
Rohrmaterial	unterschiedlich	Metall, Quarz	—
Jodkonzentration	$r_{\text{J}_2}^I = \frac{\dot{V}_{\text{J}_2}}{\dot{V}_{\text{N}_2}}$	0 bis 3000	ppm
Gastemperaturen	—	420°C bis 750°C	°C
Feuchtigkeitsanteil	$r_{\text{H}_2\text{O}}^I = \frac{\dot{V}_{\text{H}_2\text{O}}}{\dot{V}_{\text{N}_2}}$	10.000	ppm

Tabelle 2: Überblick der durchgeführten Versuche

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, kam als Reaktormaterial Quarz und Metall zum Einsatz. Der Stickstoffvolumenstrom wurde in drei Schritten variiert, das entspricht unterschiedlichen Verweilzeiten der Gase im Reaktor, und zwar von 600 l/h über 800 l/h auf 1000 l/h. Die Angaben über die Volumenströme beziehen sich auf den Normzustand. Die dem Stickstoffstrom zugemischten O₂- und NO-Anteile (Kapitel 6.4) wurden sowohl einzeln als auch gemeinsam variiert. Soweit Wasserstoff als Reduktionsmittel eingesetzt wurde, wurden die unterschiedlichen Überschussmengen bei vollständiger Rekombination von NO_x und O₂ (bei der Anwesenheit von O₂ im N₂-Gasstrom reagierte ein Teil des NO zu NO₂, Kapitel 3.8), d. h. wenn die Konzentration beider oxidierender Stoffe hinter der Rekombinationsstrecke kleiner als 1 ppm war, eingestellt. Es gilt für den Wasserstoffüberschuß hinter dem Reaktor:

$$r''_{H_2} = \frac{\dot{V}_{H_2} \text{ vor Reaktor} - \dot{V}_{H_2} \text{ hinter Reaktor}}{\dot{V}_{N_2} + \dot{V}_{H_2} \text{ vor Reaktor} - \dot{V}_{H_2} \text{ hinter Reaktor}}$$

Alle Versuche mit Wasserstoff als Reduktionsmittel wurden in trockener und feuchter N₂-Atmosphäre bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Bei der Verwendung von NH₃ als Reduktionsmittel wurden die Versuche bei konstanter Temperatur, in trockener und feuchter N₂-Atmosphäre, unterschiedlichen NO_x- und O₂-Anteilen und durch mehrmalige Änderung des stöchiometrischen NH₃-Anteils, durchgeführt. Zum Abschluß der Versuche wurde das Reaktionsverhalten von O₂ und NO_x mit H₂ bzw. NH₃ in Anwesenheit von Jod im Gasstrom getestet. Die Durchflußmengen konnten mit einem Faktor von ±5 % vom Sollwert eingestellt werden.

Hinter dem Reaktor wurde die Gaszusammensetzung bestimmt durch das Teilvolumen des Gases i dividiert durch das Gesamtvolumen wie Gleichung 8 zeigt. Das Gesamtvolumen bestand aus den Volumenanteilen von \dot{V}_{NH_3} , \dot{V}_{H_2} , \dot{V}_{O_2} , \dot{V}_{NO_x} , \dot{V}_{J_2} , \dot{V}_{H_2O} und \dot{V}_{N_2} .

$$r_i'' = \frac{\dot{V}_i}{N_2 \sum_{i=NH_3} (\dot{V}_i)} \quad (8)$$

Der Reaktor wurde während des Aufheizvorganges nur mit Stickstoff gespült. Nach Erreichen der für die jeweilige Reaktion notwendigen Temperatur (folgende Kapitel) wurden die Reaktanden dem Stickstoffstrom zugemischt.

Die Auflistung der in den speziellen Versuchsserien untersuchten Parameter erfolgt in den jeweiligen Kapiteln gesondert.

6.1 Thermischer Reaktor und Vorheizung

Bei chemischen Reaktionen in der Gasphase kann die Reaktion mehr oder weniger stark durch das Material des Reaktors beeinflusst werden /53/. Um zu prüfen, ob wirklich eine homogene Gasreaktion oder eine durch die Gefäßwand katalysierte Reaktion vorliegt, kamen ein hitzebeständiges Metallrohr, Werkstoff-Nr. 1.4571 (X 10 Cr Ni Mo Ti 1810), und ein Quarzrohr zum Einsatz.

Der Metallreaktor (Bild 14) war ein 800 mm langes Rohr mit einem Außendurchmesser von 57 mm und einer Wandstärke von 2 mm. Das Temperaturprofil wurde mittels 6 konzentrisch angeordneten, unterschiedlich weit gegen die Strömungsrichtung in den Reaktor hineinragenden und in Schutzrohren befindlichen Ni Cr-Ni-Thermoelementen aufgenommen.

Der Quarzrohrreaktor (Bild 15) war wie der Metallrohrreaktor 800 mm lang und hatte darüber hinaus eine 100 mm lange Kopfkühlung. Der Außendurchmesser betrug wieder 57 mm, die Wandstärke 2 mm. Aus konstruktiven Gründen konnten im Quarzrohrreaktor nur 2 Ni Cr-Ni-Thermoelemente untergebracht werden, die in Quarzschutzrohren der Strömungsrichtung entgegengerichtet waren.

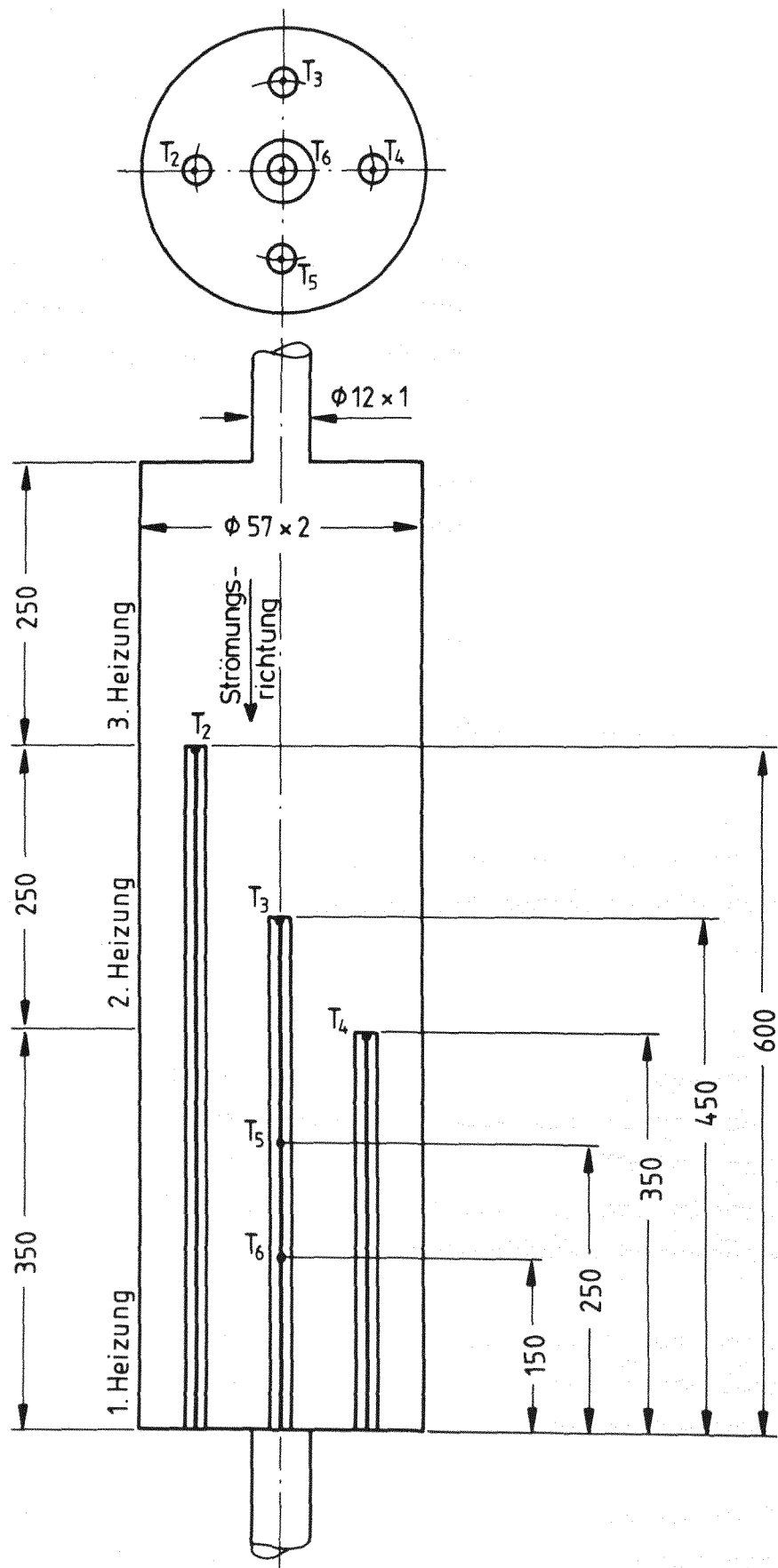


Bild 14: Metallrohrreaktor mit Thermoelementanordnung und Heizungsanordnung

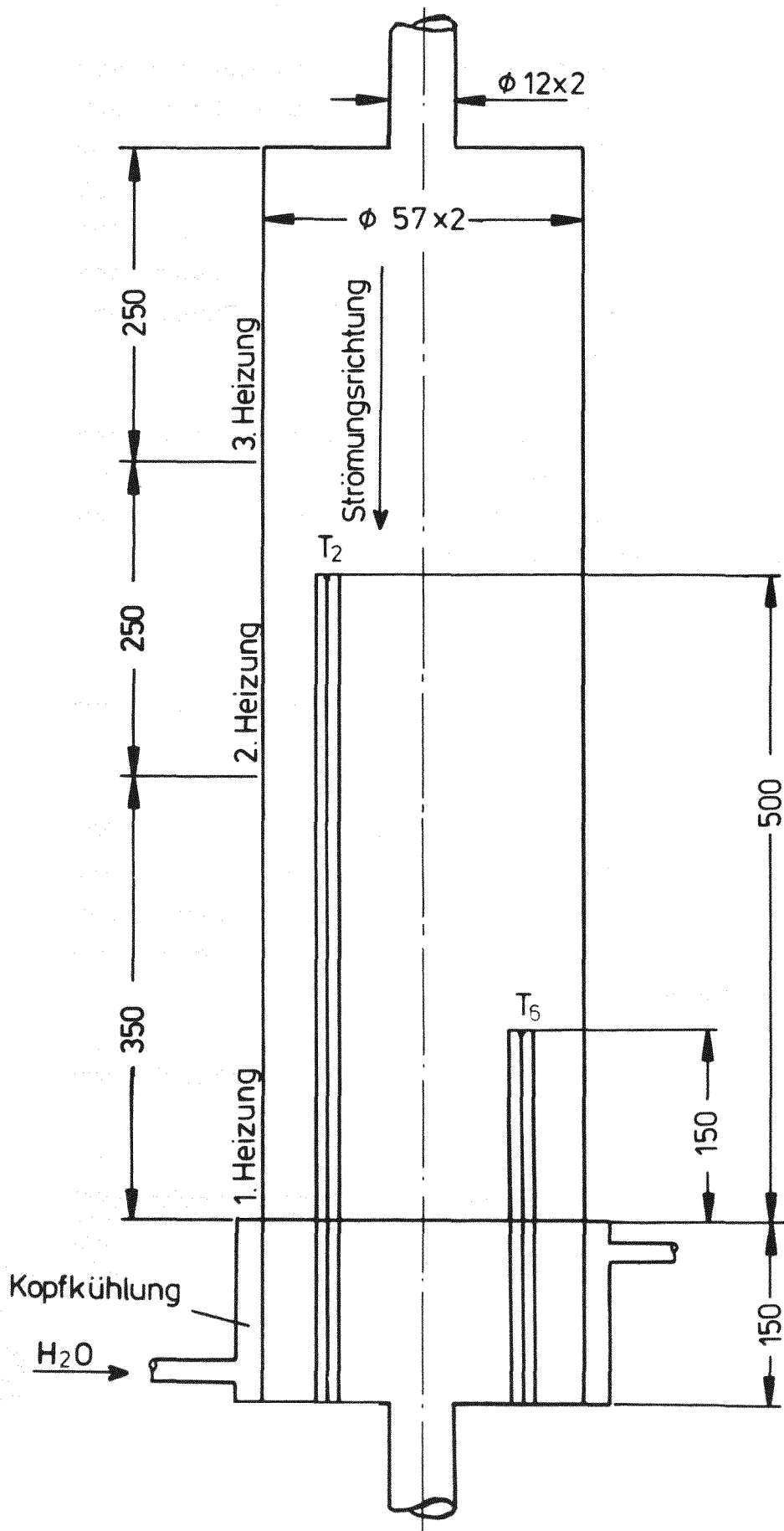


Bild 15: Quarzreaktor mit Thermoelementanordnung, Heizungsanordnung und Kopfkühlung

Die Beheizung beider Reaktoren erfolgte auf der gesamten Länge durch drei unabhängig voneinander steuerbare Mantelheizungen. Die in den Tabellen und Diagrammen im weiteren Text angegebene Reaktormitteltemperatur ergibt sich im Metallrohr aus dem arithmetischen Mittel der gemessenen Temperaturen der Meßstellen T_2 und T_5 . Im Quarzrohr entspricht dies der Temperatur T_2 . Aus Platzgründen wurden beide Reaktoren in waagerechter Baulage betrieben.

Bevor jedoch der Gasstrom in den Reaktor gelangte, wurde er in einer Vorheizstrecke, die mit einer Mantelheizung versehen war, je nach Versuch bis auf 420°C vorgeheizt. Die Vorheizstrecke war ein 800 mm langes Metallrohr, Werkstoff-Nr. 1.4541, von 57 mm Außendurchmesser und 2 mm Wandstärke.

6.1.1 Berechnung der Heizleistung des Reaktors und der Vorheizstrecke

Für die Berechnung der Heizleistung wurde der größte Volumenstrom für Reaktor und Vorheizstrecke und im Reaktor abzüglich die geringste bei der endothermen Reaktion freiwerdende Reaktionswärme zugrunde gelegt. Die Berechnungen stützen sich auf folgende Annahmen:

1. Das Gas wird in der 800 mm langen Vorheizstrecke von 20°C auf 420°C aufgeheizt.
2. Die Gastemperatur am Ausgang der Vorheizstrecke ist gleich der Gastemperatur am Eingang des Reaktors, d. h. gleich 420°C .
3. Die Gastemperatur in der Mitte bis Ausgang des Reaktors erreicht maximal 750°C .
4. Der maximale Stickstoffstrom beträgt bei 20°C und 1,1 bar 1000 l/h gleich 0,312 g/s.

5. Der Temperaturanstieg des Fluids im Heizbereich ist linear bei konstanter Heizleistung der Vorheizstrecke bzw. des Reaktors auf der Heizlänge.
6. Für die wärmetechnischen Rechnungen wurde ausschließlich der Stickstoffstrom berücksichtigt mit der Stoffbezugstemperatur

$$\theta_{\text{Stoff}} = \frac{\theta_{\text{ein}} + \theta_{\text{aus}}}{2} \quad (9)$$

Stoffdaten für Stickstoff

	Vorheizstrecke	Reaktor
θ_{Stoff}	220°C	585°C
λ	0,038 $\frac{\text{W}}{\text{mK}}$	0,056 $\frac{\text{W}}{\text{mK}}$
c_p	1,07 $\frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$	1,13 $\frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$
ρ	0,683 kg/m^3	0,393 kg/m^3
η	25,3 $\cdot 10^{-6} \frac{\text{Ns}}{\text{m}^2}$	36,3 $\cdot 10^{-6} \frac{\text{Ns}}{\text{m}^2}$

Die notwendigen Wärmemengen errechnen sich wie folgt:

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta\theta \quad (10)$$

Die Geschwindigkeit im Reaktor bzw. in der Vorheizstrecke

$$w = \frac{\dot{m}}{A \cdot \rho} \quad (11)$$

mit der Re-Zahl

$$\text{Re} = \frac{w \cdot d \cdot \rho}{\eta} \quad (12)$$

Bei laminarer Strömung und Gasaufheizung mit $\text{Re} < 2300$ findet folgendes Wärmeübergangsgesetz Anwendung /65/:

$$Nu = 3,65 + \frac{0,0668 \cdot Pe \cdot \frac{d}{l}}{1 + 0,045 \cdot (Pe \cdot \frac{d}{l})^{2/3}} \quad (13)$$

mit $Pe = \frac{w \cdot d \cdot \rho \cdot c_p}{\lambda} \quad (14)$

Der mittlere Wärmeübergangskoeffizient wird über die Definitionsgleichung der Nusselt-Zahl berechnet /54/:

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{d} \quad (15)$$

Die höchste Wandtemperatur tritt am Ende der Heizstrecke auf und ergibt sich zu

$$\theta_{\max} = \theta_{\text{ein}} + \Delta\theta + \frac{\dot{Q}_{\text{zu}} - \dot{Q}_{\text{Reaktion}}}{\alpha \cdot \pi \cdot D \cdot l} \quad (16)$$

Folgende Ergebnisse ergeben sich für die Vorheizstrecke und den Reaktor:

	Vorheizstrecke	Reaktor
θ_{ein}	20°C	420°C
θ_{aus}	420°C	750°C
θ_{Stoff}	220°C	585°C
Heizlänge	0,8 m	0,6 m
\dot{Q}_{zu} (1000 l/h N ₂ , 20°C)	133,5 W	116 W
w_{mittel}	0,23 m/s	0,40 m/s
Re	330	230
Nu	4,46	4,36 nach /73/
α	3,2 $\frac{W}{m^2 K}$	4,61 $\frac{W}{m^2 K}$
$\theta_{\text{Wand max}}$	700°C	900°C
Pe	235	168

Bei geringeren Volumenströmen und höheren Gemischkonzentrationen der Reaktionsgase Sauerstoff, Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und Wasserstoff bzw. Ammoniak im N₂-Gasstrom ergeben sich ge-

ringere Heizleistungen und Wandtemperaturen für Vorheizstrecke und Reaktor.

6.2 Aufbau und Betriebsweise der Laboranlage

Die Versuchsanordnung zur Durchführung der thermischen Rekombination ist in Bild 16 dargestellt. Der Aufbau bestand aus einer Gasmischstation, einer Vorheizstrecke, dem Reaktionsrohr und den Analyseneinrichtungen. Das zur Durchführung der einzelnen Versuchsserien notwendige Gasgemisch konnte über Schwebekörperdurchflußmesser der Fa. Rota, Wehr, durch entsprechende Steuerung der Ventile H 1 bis H 6 hergestellt werden.

Um Fehler in der Gaszusammensetzung der Reaktionspartner Sauerstoff, Stickoxide und Wasserstoff bzw. Ammoniak, bedingt durch unvermeidliche Schwankungen der Durchflußmesser bei der Gemischbildung, so weit wie möglich zu eliminieren, wurde das Gasgemisch sowohl vor als auch hinter dem Reaktor analysiert.

Kontinuierlich wurde der Sauerstoff-, Stickoxid- und Wasserstoffanteil im Gasstrom, der hauptsächlich aus Stickstoff bestand, bestimmt (Kapitel 6.3).

Die Ergebnisse wurden aufgeschrieben unter Einsatz eines Schreibers der Fa. Linseis, Selb. Da die kontinuierlich arbeitenden Analysegeräte vor Nässe geschützt werden mußten, wurde das Gas mit Silicagel (Kieselgur) vor jedem Gerät getrocknet. Der Ammoniakanteil wurde vor dem Reaktor, soweit er als Reduktionsgas zum Einsatz gelangte, und hinter dem Reaktor bei allen Versuchen diskontinuierlich bestimmt. Hinter dem Reaktor konnte die Ammoniakbestimmung erst nach dem Kühler durchgeführt werden. Da Ammoniak sehr gut in Wasser löslich ist, muß davon ausgegangen werden, daß ein Teil des hinter dem Reaktor noch vorhandenen Ammoniaks im Kühler vom dort anfallenden Kondensat absorbiert wurde. Das im Kondensat aufgefangene Ammoniak beträgt 5 - 15 % der gemessenen Werte im Gasstrom, wie Ausmessungen des Kondensats ergaben. Für Sauerstoff, Wasserstoff

und Stickoxide bestand diese Befürchtung aufgrund der niedrigen Löslichkeitskoeffizienten nicht.

Durch Überleiten von Stickstoff über eine Wasseroberfläche (der Wasserbehälter war beheizbar) mit anschließender mechanischer Tröpfchenabscheidung im Demister wurde ein feuchter Stickstoffstrom erzeugt. Durch Mischung des feuchten mit einem trockenen Stickstoffstrom konnte jeder gewünschte Feuchtigkeitsgehalt eingestellt werden. Er wurde vor dem Reaktor kontinuierlich überwacht.

Das für die Jodvergiftungsversuche notwendige, inaktive Jod wurde in einem Jodgenerator (Bild 17) erzeugt. In einem 0,5l-Gefäß wurden 100 ml NaJ vorgelegt und danach wurde Ammonium-Eisen-(III)-Sulfat, das mit Schwefelsäure angesäuert war, mittels einer Dosierpumpe der Firma Telab, Homberg, auf das NaJ getropft. Es erfolgte im Reaktionsgefäß folgende Umsetzung /55/:

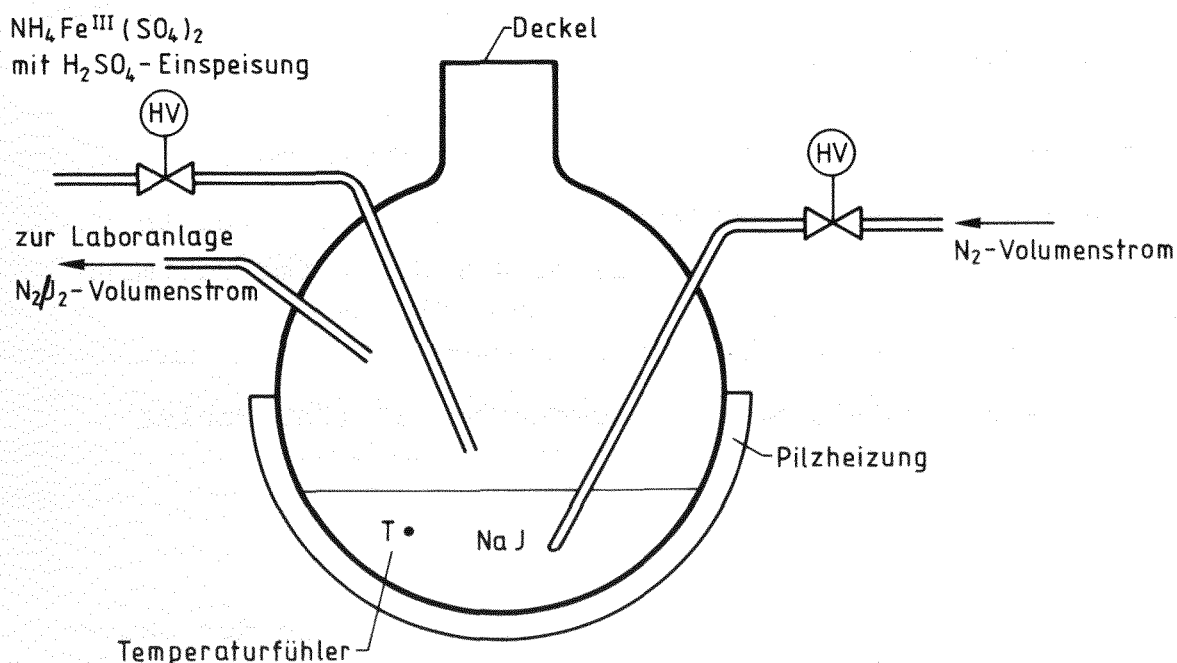
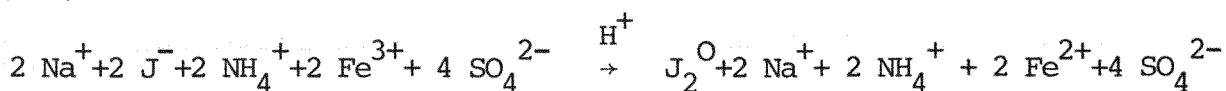


Bild 17: Jodgenerator

Durch Beheizung des Jodgenerators (Beeinflussung des Joddampfdruckes) und Variation der Zudosierungsmenge von Ammonium-Eisen-(III)-Sulfat zu dem Natriumjodid konnte die gewünschte Jodmenge freigesetzt werden. Der Transport des so erzeugten elementaren Jodes erfolgte mit einem durch das Reagenz geleiteten Stickstoffstrom. Dabei wurde der Stickstoff über ein Tauchrohr mit entsprechenden Öffnungen am Boden des Gefäßes eingeperlt. Die Verbindung von Jod-Generator und Laboranlage wurde mit einem beheizten Polytetrafluoräthylen-Schlauch hergestellt. Die Beheizung des Schlauches war notwendig, damit das dampfförmige Jod nicht kondensierte. Nach längerer Betriebsphase wurde der Generator gereinigt und erneut mit NaJ gefüllt. Während der Messung der Jodkonzentration vor dem Reaktor wurde die Jodzufuhr in die Laboranlage unterbrochen, da der gesamte durch den Jodgenerator gehende Gasstrom auf Jod vermessen wurde.

Alle Verbindungen der Anlage bestanden aus Rohren mit 12 mm Außendurchmesser und 2 mm Wandstärke. Die Vorheizstrecke und das Reaktionsrohr (Kapitel 6.1) wurden aus Platzgründen in waagerechter Baulage betrieben.

6.3 Die Analysenverfahren

H₂-Bestimmung:

Die Überwachung des Wasserstoffanteils im Gasstrom erfolgte mit dem Wärmeleit-Gas-Analysator Caldos 4 T der Firma Hartmann und Braun, Frankfurt.

Meßbereich 0 - 2,5-Vol-%, Meßgasvolumenstrom 30 l/h, Fehler < 2 %.

O₂-Bestimmung:

Hinter dem Reaktor erfolgte die O₂-Analyse mit Hilfe des Sauerstoffspurenanalysators Elcoflux C 5 der Firma Thiedig und Co., Berlin.

Meßbereich 0 - 1000 ppm, Meßgasvolumenstrom 50 l/h, Fehler $\pm 1 \%$ vom Skalenendwert.

NO_x-Bestimmung:

Die Bestimmung der Stickoxide wurde mit den nach dem Prinzip der Chemilumineszenz kontinuierlich arbeitenden Analysatoren Luminox 201 der Firma BOC, London, und des NO_x-Analysators 951 der Firma Beckman, Frankfurt, durchgeführt.

Meßbereich 0 - 10.000 ppm, Meßgasvolumenstrom 30 l/h, Fehlergrenze $\pm 2 \%$.

H₂O-Messung:

Die Bestimmung des Feuchtigkeitsanteils im Gasstrom wurde mit dem kontinuierlich arbeitenden Analysator Aquanal der Firma K. Gerhard, Blankenbach, durchgeführt. Das Meßprinzip beruht auf der Adsorption der Feuchtigkeit durch eine 50%ige Phosphorsäure und der elektrolytischen Zerlegung des adsorbierten Wassers.

Meßbereich 0 - 15.000 ppm, Meßgasvolumen 60 l/h, Fehlergrenze $\pm 5 \%$ vom Skalenendwert.

NH₃-Messung:

Die Ammoniakanalyse erfolgte diskontinuierlich. Je nach Versuchsbedingungen wurde in entsprechenden Abständen von 10 Min. bzw. 30 Min. ein Gasstrom von 30 l/h durch ein U-rohr-förmiges Absorptionsgefäß geleitet, in dem sich 5 ml 2%ige Borsäure befanden. Die Meßzeit betrug 2 Min. Das U-Rohr wurde nach jeder Messung mit 5 ml H₂O gespült. In das Wasser und die Borsäure wurde anschließend der Indikator Methyl-Orange gegeben. Danach erfolgte eine Titration mit 0,01 n Schwefelsäure bis zum Farbumschlag. Folgende Reaktion findet statt:



Durch Umrechnungen konnte auf den NH₃-Anteil im Gasstrom ge-

geschlossen werden. Die Nachweisgrenze lag bei 50 ppm NH_3 mit einer Fehlergenauigkeit von $\pm 10 \%$ /56/. Die NH_3 -Werte wurden stichprobenweise durch die Nachmessung mit Dräger-Röhrchen (Ammoniak 5 a) bestätigt.

Jod-Messung:

Das Jod wurde diskontinuierlich gemessen. Vor dem Reaktor wurde der jodhaltige Stickstoffträgerstrom (10 l/h) 1 Min. lang durch die Absorptionsflüssigkeit geleitet. Während dieser Meßzeit gelangte kein Jod in die Laboranlage. Hinter dem Reaktor wurde vom Gesamtvolumenstrom 30 l/h abgezweigt und 9 Min. lang durch die Absorptionsflüssigkeit geleitet. Als Absorptionsflüssigkeit wurden 60 ml einer 6%igen wässrigen K_2CO_3 -Lösung vorgelegt.

Anschließend wurde das absorbierte Jod mit Na_2SO_3 -Lösung zu Jodid reduziert. Das entstandene Jodid wurde mit einer ionenselektiven Elektrode bestimmt. Die Arbeitsweise einer ionenselektiven Elektrode beruht auf einer an der Phasengrenze Elektodenmaterial-Elektrolyt sich einstellenden Gleichgewichtsverteilung zwischen dem in der Elektrodenphase als auch in der Absorptionsflüssigkeit sich befindlichem Jodid /57/.

Es bildet sich eine Spannung aus zwischen der ionenselektiven Elektrode und einer Bezugselektrode, die gemessen werden kann. Es gilt:

$$E = E_0 + S \cdot \log (a + b) \quad (17)$$

Durch mehrfache Zugabe von Jodidlösung bekannter Konzentration wurde die Jodidionenaktivität verändert und jeweils das Gleichgewichtspotential E gemessen. Durch mathematische Iteration konnten S und a ermittelt und durch Rückrechnung auf den Jodanteil im Gasstrom geschlossen werden.

6.4 Verwendete Gase

Es wurden Gase der Firma Messer-Griesheim, Frankfurt, verwendet mit folgenden Reinheitswerten:

N_2	\geq	99,8	Vol-%	Preßluft keine Angaben
H_2	\geq	99,9	Vol-%	
O_2	\geq	99,5	Vol-%	
NO	\geq	99,5	Vol-%	
NH_3	\geq	99,8	Vol-%	

Bei den Versuchen wurde nur Stickstoffmonoxid verwendet, obwohl bei realen Auflöserabgasen mit einem Gemisch aus Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid gerechnet werden muß. Dies erscheint zulässig, weil NO_2 leichter als NO reduziert wird. Bei Anwesenheit von Sauerstoff wird allerdings ein Teil des NO zu NO_2 aufoxidiert.

6.5 Versuchsdurchführung zur thermischen Rekombination von O_2 und NO_x mit H_2 im Metallrohr

Die thermische Rekombination von O_2 und NO_x mit H_2 wurde schrittweise, wie im folgenden aufgelistet, durchgeführt:

1. Thermische Rekombination von O_2 mit H_2 in einer N_2 -Atmosphäre.
2. Thermische Rekombination von NO mit H_2 in einer N_2 -Atmosphäre.
3. Thermische Rekombination von O_2 und NO_x mit H_2 in einer N_2 -Atmosphäre.
4. Thermische Rekombination von O_2 und NO_x mit H_2 in einer feuchten N_2 -Atmosphäre.

6.5.1 Die O_2 - H_2 -Rekombination

Die Tabelle 3 gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuchsserien. Bei der ausschließlichen Rekombination von Sauerstoff mit Wasserstoff in einer Stickstoffatmosphäre wurden

O ₂ -Anteil (Vol- %)	H ₂ -Überschuß (Vol- %)	H ₂ -O ₂ -Verhältnis vor Reaktor	Kennzeichnung
1,0	1,0	3,0	a
1,0	0,5	2,5	b
0,5	0,5	3,0	c
0,5	0,25	2,5	d
Stickstoffvolumenströme: 600 l/h; 800 l/h; 1000 l/h			

Tabelle 3: O₂-H₂-Rekombinationsversuchsreihen

in der ersten Versuchsreihe 0,5 Vol-% und in der zweiten Versuchsreihe 1,0 Vol-% Sauerstoff den drei Stickstoffvolumenströmen vor dem Reaktor zugemischt. Die Rekombinationen wurden bei H₂-O₂-Verhältnissen von 2,5 und 3,0 vor dem Reaktor durchgeführt.

Ergebnisse: Das Gasgemisch wurde in der Vorheizstrecke für alle Versuche einheitlich auf 420°C vorgeheizt. Im Reaktor stellte sich im stationären Zustand das in Bild 18 speziell vom Versuch 2 b (Tabelle 4) dargestellte Temperaturprofil ein. Je nach Versuchsparametern differierten die Temperaturen in den Maximalwerten. Die Meßzeit betrug im stationären Zustand 2 Stunden.

Die Ergebnisse der vollständigen Rekombination sind in Tabelle 4 aufgelistet und im Bild 19 bei unterschiedlichen Volumenströmen im Reaktor über die Reaktormitteltemperatur (Kapitel 6.1) aufgetragen. Bei einem N₂-Volumenstrom von 600 l/h konnte eine vollständige Rekombination für 0,5 Vol-% O₂ und ein H₂-O₂-Verhältnis von 3,0 schon bei 610°C beobachtet werden. Für 1 Vol-% O₂ im N₂-Gasstrom und einem H₂-O₂-Verhältnis von 2,5 war eine vollständige Rekombination erst ab 630°C möglich. Bei diesem Stickstoffvolumenstrom stellten sich für die anderen Versuchsparameter dazwischenliegende Reaktormitteltemperaturen ein. Im 800 l/h-Stickstoffstrom ist ausschließlich nur das H₂-

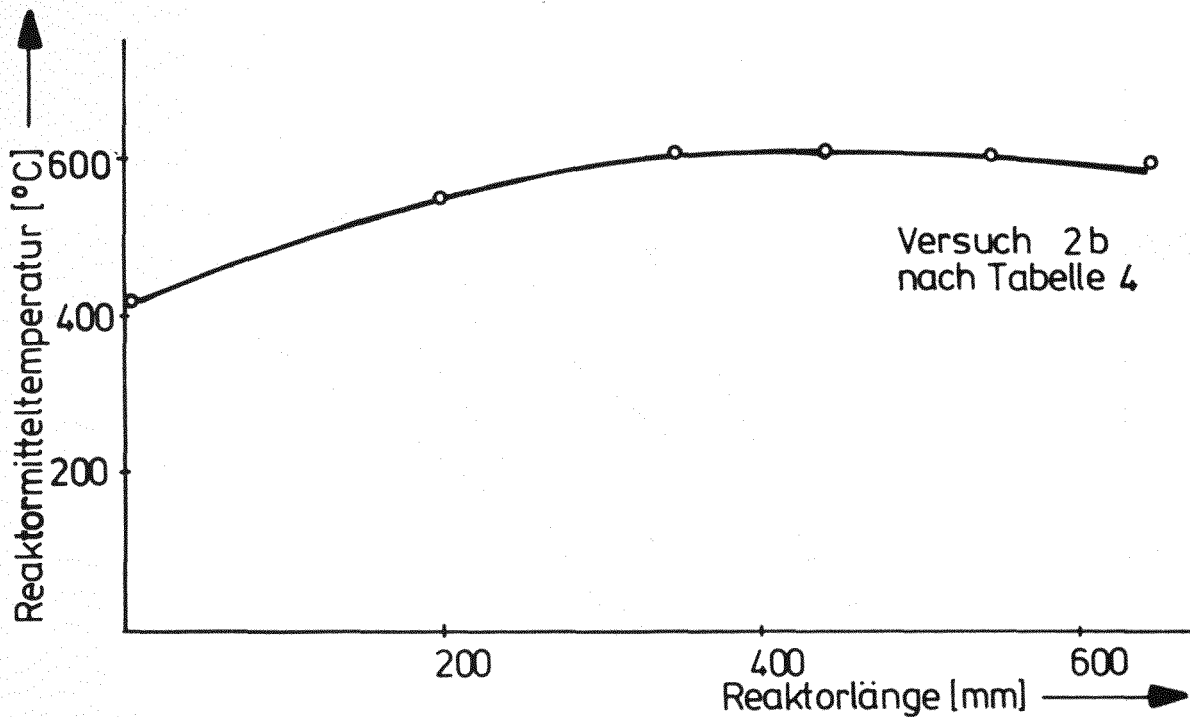


Bild 18: Temperaturprofil im Reaktor, speziell Versuch 2 b
(nach Tabelle 4)

O_2 -Verhältnis und nicht der O_2 -Anteil im Gasstrom ausschlaggebend für die zur vollständigen Rekombination notwendige Reaktormitteltemperatur. Während für ein H_2-O_2 -Verhältnis von 2,5 eine Reaktormitteltemperatur von $640^\circ C$ benötigt wird, reicht für ein H_2-O_2 -Verhältnis von 3,0 eine Reaktormitteltemperatur von $625^\circ C$ aus. In einem durch den Reaktor geleiteten Stickstoffstrom von 1000 l/h fällt auf, daß die notwendige Reaktormitteltemperatur zur vollständigen Rekombination sowohl vom H_2 -Überschuß als auch vom O_2 -Anteil im Gasstrom abhängig ist. Primär hat das H_2-O_2 -Verhältnis und erst sekundär der Sauerstoff Einfluß auf die notwendige Reaktormitteltemperatur. Es ist bemerkenswert, daß bei konstantem H_2-O_2 -Verhältnis (3,0 bzw. 2,5) für den niedrigeren Sauerstoffanteil im Gasstrom höhere Reaktormitteltemperaturen notwendig sind.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei sinkender Konzentration des Sauerstoffes und des Wasserstoffes im Stick-

stoffstrom und bei steigendem Volumenstrom durch den Reaktor die Rekombinationstemperatur erheblich gesteigert werden muß.

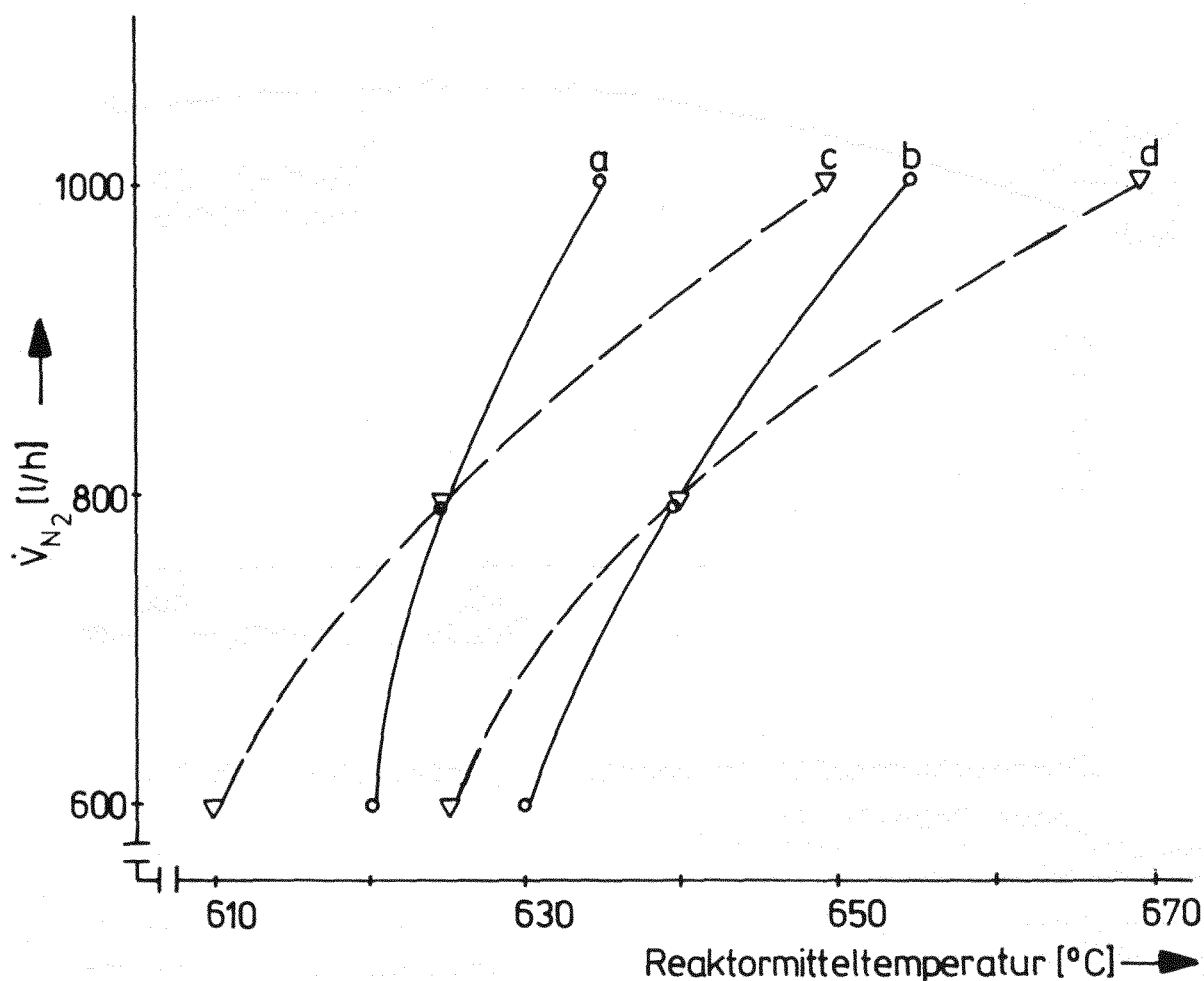


Bild 19: Rekombination von O_2 mit H_2 in einer N_2 -Atmosphäre. Bezeichnung der Kurven siehe Tabelle 3.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Vollständigkeit der H_2 - O_2 -Reaktion in Abhängigkeit von der Reaktormitteltemperatur aufgenommen. Die Versuche wurden so durchgeführt, daß von der vollständigen Rekombination ausgehend die Temperatur langsam abgesenkt wurde und bei unveränderten Eingangsvolumenströmen vor dem Reaktor die unreaktierten O_2 -Anteile hinter dem Rekombinator aufgezeichnet wurden. Die Versuche wurden begrenzt auf unter 1000 ppm O_2 im Gasstrom hinter dem Reaktor durch den Meßbereich des O_2 -Analysators Elcoflux, dessen oberster Meßbereich

1000 ppm beträgt.

Obwohl die Konzentrationen der Gase und die Volumenströme durch den Reaktor sehr unterschiedlich waren (Tabelle 4), konnten bei der Temperaturabsenkung des Reaktors keine Gesetzmäßigkeiten in Abhängigkeit von Konzentration und Durchsatz beobachtet werden. Aus Bild 20 wird die Spontaneität der Reaktion, die bei 575°C bis auf einen verbleibenden Restsauerstoffanteil von 100 ppm im Gasstrom hinter dem Reaktor einsetzte, ersichtlich. Für die vollständige Rekombination der noch vorhandenen 100 ppm O₂ war je nach Ausgangsmischung eine Temperatursteigerung von 60 - 100°C nötig. Der Partialdruck der Reaktanden ist in diesem Bereich so gering, daß zur Aufrechterhaltung der notwendigen Kettenreaktion (Kapitel 5) diese Temperatursteigerung benötigt wird.

Versuchs-Nr./Konzentration	\dot{V}_{N_2} (l/h)	\dot{V}_{O_2} (l/h)	Messungen vor Reaktor		H ₂ -O ₂ -Verhältnis	Messungen hinter Reaktor		Reaktor-mitteltemperatur (°C)
			$r_{O_2}^I$ (Vol- %)	\dot{V}_{H_2} (l/h)		$r_{O_2}^{II}$ (ppm)	$r_{H_2}^{II}$ (Vol- %)	
1 a	600	6,75	1,125	19,6	2,90	< 1	1,000	620
2 b	600	6,70	1,117	15,8	2,35	< 1	0,425	630
3 a	800	7,50	0,938	22,8	3,04	< 1	1,000	625
4 b	800	7,75	0,968	19,3	2,48	< 1	0,425	640
5 a	1000	11,00	1,100	31,8	2,89	< 1	1,000	635
6 b	1000	11,00	1,100	26,3	2,39	< 1	0,400	655
7 c	600	2,50	0,420	8,2	3,28	< 1	0,500	610
8 d	600	2,50	0,420	5,4	2,34	< 1	0,230	625
9 c	800	3,70	0,460	11,2	3,02	< 1	0,490	625
10 d	800	3,60	0,450	9,3	2,58	< 1	0,260	640
11 c	1000	5,00	0,500	14,7	2,94	< 1	0,490	650
12 d	1000	5,00	0,500	12,6	2,52	< 1	0,270	670

Tabelle 4: Vollständige Rekombination von O₂ mit H₂ bei unterschiedlichen Parametern

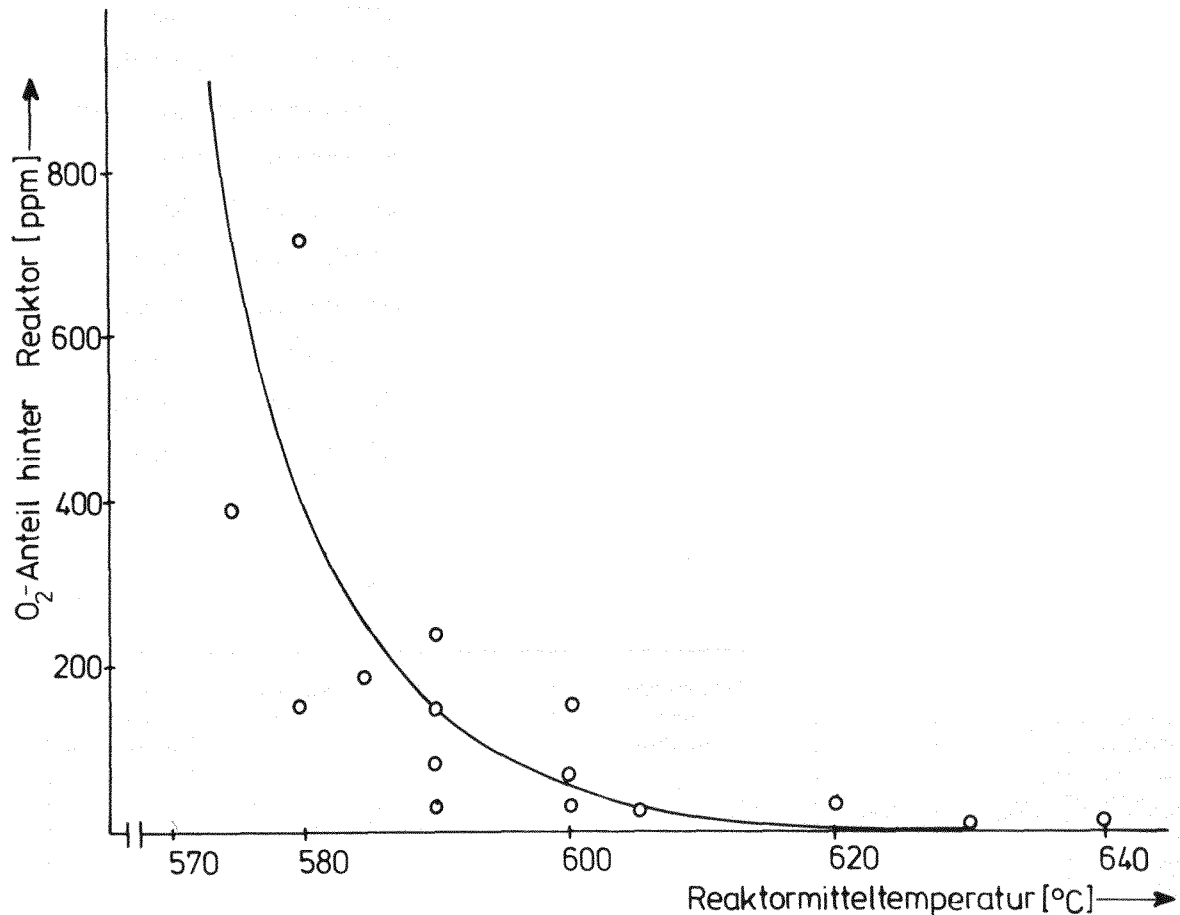


Bild 20: $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Reaktion in Abhängigkeit von der Gastemperatur

Bei einer Reaktormitteltemperatur von 720°C wurde die notwendige stöchiometrische H_2 -Menge für die vollständige Rekombination von O_2 im N_2 -Gas ermittelt. So wird aus Tabelle 5 ersichtlich, daß für eine vollständige Umsetzung von 10 l/h Sauerstoff in 1000 l/h Stickstoff der auf stöchiometrische Verhältnisse bezogene H_2 -Überschuß 6,6 % beträgt. Bei geringerem H_2 -Überschuß steigt der O_2 -Anteil hinter dem Reaktor exponentiell an.

\dot{V}_{N_2}	\dot{V}_{H_2} vor Reaktor	\dot{V}_{O_2} vor Reaktor	$r_{O_2}^{\#} = \frac{\dot{V}_{O_2}}{\dot{V}_{N_2} + \dot{V}_{H_2} + \dot{V}_{O_2}}$	überstöchiometrischer H_2 -Überschuß
(l/h)	(l/h)	(l/h)	(ppm)	(%)
1000	21,4	10,5	180 - 240	1,4
1000	22,6	10,8	10 - 30	4,6
980	21,1	10,3	< 1	6,65

Tabelle 5: Bestimmung des notwendigen überstöchiometrischen H_2 -Anteils in einem O_2 - H_2 - N_2 -Gasgemisch

6.5.2 Die NO - H_2 -Rekombination

Die Reaktion von NO und H_2 wird durch die Reaktionsgleichungen XIII und XIV beschrieben (Kapitel 4.2.1). Die weiteren Laborversuche sollten darüber Aufschluß geben, welche Auswirkungen unterschiedliche H_2 - NO -Verhältnisse auf die NH_3 -Bildung und auf die für eine vollständige Rekombination notwendige Reaktormitteltemperatur haben. Aus Tabelle 6 wird ersichtlich, daß die Versuche bei drei unterschiedlichen N_2 -Gasströmen, nämlich 600 l/h, 800 l/h und 1000 l/h, durchgeführt wurden. In der ersten Meßreihe wurden 750 ppm NO und in der zweiten Meßreihe 1500 ppm NO dem N_2 -Gasstrom zugemischt. Der zur Reduktion notwendige Wasserstoff wurde in überstöchiometrischer Menge dem Gasstrom zugegeben. Nach der 100%igen Umsetzung von NO mit H_2 befand sich bei einer Reaktormitteltemperatur von $630^{\circ}C$ bis $660^{\circ}C$ je nach Versuchsreihe noch 0,5, 1,0 bzw. 1,5 Vol-% H_2 im Gasstrom hinter dem Reaktor

Ergebnisse: Jeder einzelne Versuch wurde bei einer Reaktormitteltemperatur, die zwischen $630^{\circ}C$ und $660^{\circ}C$ lag, gestartet. Es erfolgte bei dieser Temperatur eine kontinuierliche Gasanalyse auf NO und H_2 und eine diskontinuierliche Gasanalyse auf NH_3 ,

\dot{V}_{N_2} (l/h)	1. Meßreihe	2. Meßreihe	H ₂ -überschuß bei vollständiger Rekombination		
	NO-Anteil 750 ppm	NO-Anteil 1500 ppm	$r_{H_2}^{\parallel} = \frac{\dot{V}_{H_2}}{\dot{V}_{N_2} + \dot{V}_{H_2}}$		
			0,5 Vol- %	1,0 Vol- %	1,5 Vol- %
600	+		+		
600	+			+	
600	+				+
600		+	+		
600		+		+	
600		+			+

Diese Versuchsserie wurde mit 800 l/h und 1000 l/h im Stickstoffgasstrom wiederholt.

Tabelle 6: Versuchsserien der NO-Rekombination mit H₂

dessen Konzentration durch mehrere Probenahmen bestimmt und anschließend gemittelt wurde. Aus Tabelle 7 geht die zu jedem Versuch eingestellte Reaktormitteltemperatur (630°C bis 660°C) hervor. Es wird aus der gleichen Tabelle 7 ersichtlich, daß

\dot{V}_{N_2} (l/h)	\dot{V}_{H_2} (l/h)	$r_{H_2}^I$ (Vol- %)	$r_{H_2}^{\parallel}$ (Vol- %)	r_{NO}^I (ppm)	r_{NO}^{\parallel} (ppm)	$r_{NH_3}^{\parallel}$ (ppm)	H ₂ -NO-Verhältnis am Reaktoreingang	Reaktormittel- temperatur (°C)
600	3,7	0,625	0,55	750 - 850	0 - 1	< 50	7,71	645
800	4,9	0,625	0,53	750 - 850	0 - 1	< 50	7,60	660
1000	4,8	0,550	0,52	740 - 800	0 - 1	< 50	6,20	640
600	3,4	0,575	0,50	1490 - 1560	0 - 2	< 50	3,69	635
800	4,5	0,600	0,50	1400 - 1500	2 - 3	< 50	3,85	630
1000	5,75	0,575	0,55	1350 - 1400	10 - 13	< 50	4,15	640
600	6,0	0,970	0,85	1600 - 1700	1 - 2	< 50	5,80	660
800	8,1	1,025	0,80	1400 - 1500	1 - 2	< 50	6,90	650
1000	9,7	1,050	1,00	1350 - 1450	7 - 8	< 50	6,85	635
600	6,0	0,970	0,90	750 - 850	0 - 1	< 50	12,40	650
800	8,2	1,000	0,975	850 - 900	0 - 1	< 50	11,60	645
1000	10,0	1,000	0,95	750 - 850	0 - 1	< 50	12,40	645
600	9,0	1,650	1,55	1480 - 1550	0 - 1	< 50	9,74	635
800	11,5	1,480	1,43	1450 - 1550	0 - 1	< 50	9,43	630
1000	14,5	1,575	1,48	1300 - 1450	0 - 2	< 50	10,40	630
600	9,8	1,600	1,55	700 - 800	0 - 1	< 50	21,10	645
800	12,0	1,620	1,50	750 - 850	0 - 1	< 50	18,50	650
1000	14,1	1,425	1,40	750 - 850	0 - 2	< 50	17,40	635

Tabelle 7: Temperaturen und Umsetzungen von NO mit H₂ in N₂-Atmosphäre im Temperaturbereich von 630°C bis 660°C

trotz unterschiedlicher Ausgangsmischung der NO- bzw. NH_3 -Anteil bei der Starttemperatur unter 1 ppm bzw. 50 ppm im Gasstrom hinter dem Reaktor war. Nach zwei Stunden Gleichgewichtsdauer wurde die Reaktormitteltemperatur in mehreren Schritten zwischen 660°C und 300°C gesenkt. Die in diesem Temperaturintervall eingestellten Temperaturen, Gleichgewichtsdauer 0,5 Stunden, waren von Versuch zu Versuch unterschiedlich. Auch bei diesen Temperaturen wurde das Gas bei Gleichgewichtstemperatur auf NO, H_2 und NH_3 im Gasstrom hinter dem Reaktor vermessen.

Aus Bild 21 wird der Verlauf der NO- und der NH_3 -Anteile im Gasstrom hinter dem Reaktor in Abhängigkeit von der Reaktormitteltemperatur ersichtlich. Man erkennt, daß die NH_3 -Bildung abhängig ist von der Gastemperatur, dem H_2 -Überschuß und dem NO-Anteil im Gasstrom vor dem Reaktor. Sie ist nicht abhängig vom N_2 -Strom durch den Reaktor. Der NO-Verlauf ist ausschließlich abhängig vom H_2 -Überschuß und der Reaktormitteltemperatur, aber nicht vom Stickstoffvolumenstrom. Unabhängig vom NO-Anteil im Gasstrom vor dem Reaktor wird bei einem H_2 -Überschuß von 1,5 Vol-% das NO bei 410°C , für 1,0 Vol-% H_2 bei 460°C und für 0,5 Vol-% H_2 bei 510°C vollständig umgesetzt. Der H_2 -Überschuß bezieht sich auf eine Umsetzung von NO im Gasstrom bei 630°C bis 660°C ; der NH_3 -Anteil im N_2 -Gasstrom ist dann kleiner als 50 ppm.

Im Temperaturbereich von 300°C bis 450°C findet ein NH_3 -Aufbau statt, der durch die Reaktion von NO mit H_2 möglich wird (Gl. XIV). Der Verlauf der Kurve zeigt weiter, daß im Bereich von 400°C bis 450°C für einen H_2 -Überschuß von 1,5 Vol-% das gesamte NO im Gasstrom (750 ppm NO bzw. 1500 ppm NO), unabhängig vom N_2 -Gasstrom entsprechend Gl. XIV, zu Ammoniak und Wasser umgesetzt wurde. Bei gleichen NO-Anteilen im Gasstrom, jedoch geringerem H_2 -Überschuß, wurde nur ein Teil des NO zu Ammoniak und Wasser umgesetzt und der Rest des NO mit H_2 entsprechend Gl. XIII zu Stickstoff und Wasser.

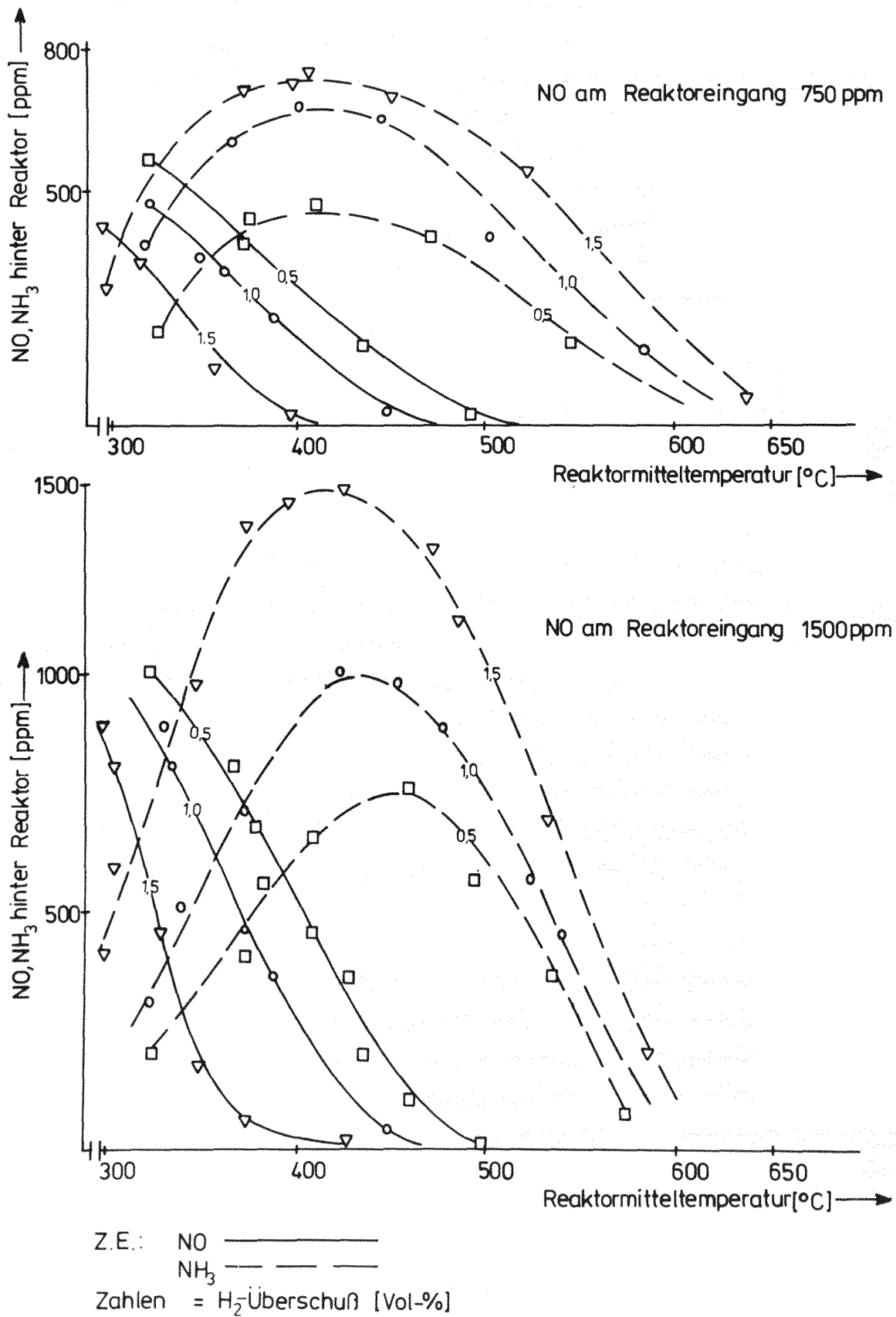
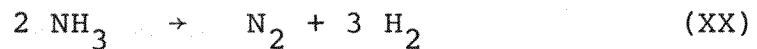


Bild 21: Verlauf der NO- und NH₃-Anteile hinter dem Reaktor in Abhängigkeit von der Temperatur und dem H₂-Überschuß

Bei Reaktormitteltemperaturen über 450°C wurden niedrigere NH₃-Anteile hinter dem Reaktor im Gasstrom nachgewiesen. Ab Temperaturen von 630°C und höher, lag der NH₃-Anteil unter der Nachweisgrenze. Der geringere NH₃-Anteil bei Temperaturen über 450°C erklärt sich aus dem Zerfall von NH₃ in Stickstoff und Wasserstoff. Der vollständige Zerfall von Ammoniak in seine Elemente bei Temperaturen um 700°C und 1 bar wird schon in der Literatur beschrieben /59/.

In Bild 22 ist die theoretische Gleichgewichtslinie für den Zerfall von zwei unterschiedlichen NH₃-N₂-Gemischen, dargestellt. Die NH₃-N₂-Verhältnisse betragen 1 : 600 und 1 : 100, der Gesamtdruck ist 1 bar.



Bei Zimmertemperatur liegt dieses Gleichgewicht praktisch völlig auf der linken Seite der chemischen Reaktionsgleichung. Durch Erwärmen und Verringerung des NH₃-Anteils im Gasstrom wird der stark endotherme Zerfall der NH₃-Moleküle begünstigt und das Gleichgewicht nach rechts verschoben.

Tabelle 8 enthält die Daten einer Versuchsserie, bei der ein N₂-NH₃-Gemisch und ein N₂-NH₃-H₂-Gemisch im verwendeten Metallreaktor bei Temperaturen zwischen 300°C und 650°C getestet wurde.

\dot{V}_{N_2} (l/h)	NH ₃ vor Reaktor $r_{\text{NH}_3}^I = \frac{\dot{V}_{\text{NH}_3}}{\dot{V}_{\text{N}_2} + \dot{V}_{\text{H}_2} + \dot{V}_{\text{NH}_3}}$ (Vol- %)	H ₂ vor Reaktor $r_{\text{H}_2}^I = \frac{\dot{V}_{\text{H}_2}}{\dot{V}_{\text{N}_2} + \dot{V}_{\text{H}_2} + \dot{V}_{\text{NH}_3}}$ (Vol- %)	Versuch Nr.
600	0,26	—	1
600	0,23	1,05	2

Tabelle 8: Zerfall von NH₃ im N₂-durchströmten Metallrohr

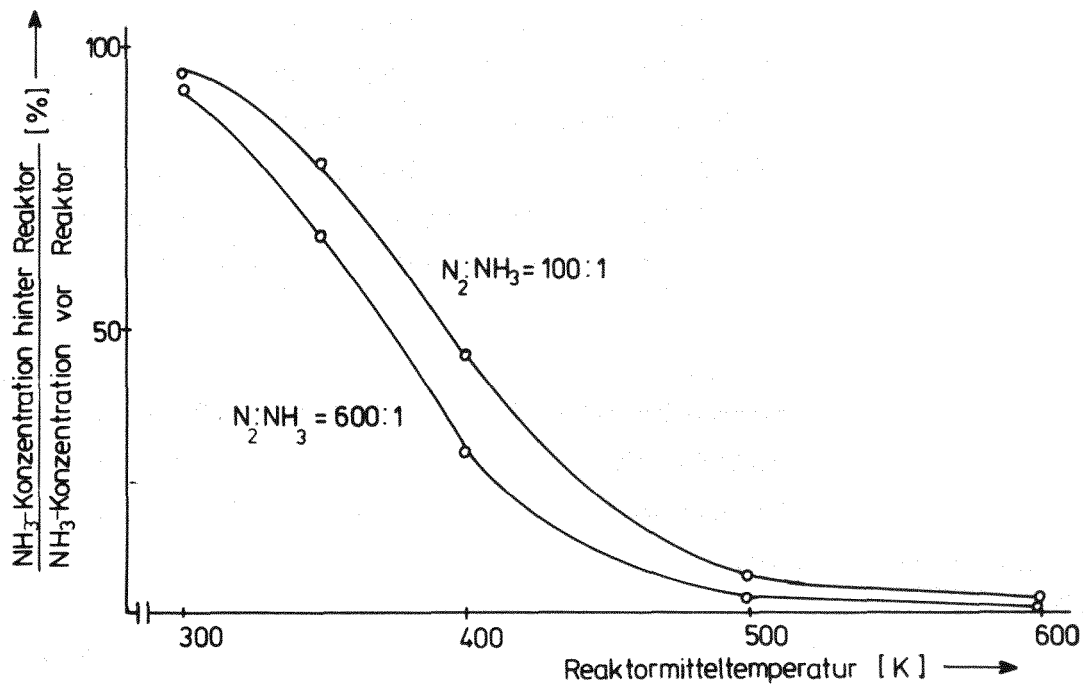


Bild 22: Theoretischer Zerfall von NH_3 im N_2 , Gleichgewichtslinie

Im Bild 23 ist als Ergebnis der NH_3 -Anteil im Gasstrom hinter dem Reaktor aufgetragen. Der NH_3 -Anteil hinter dem Gasstrom ist

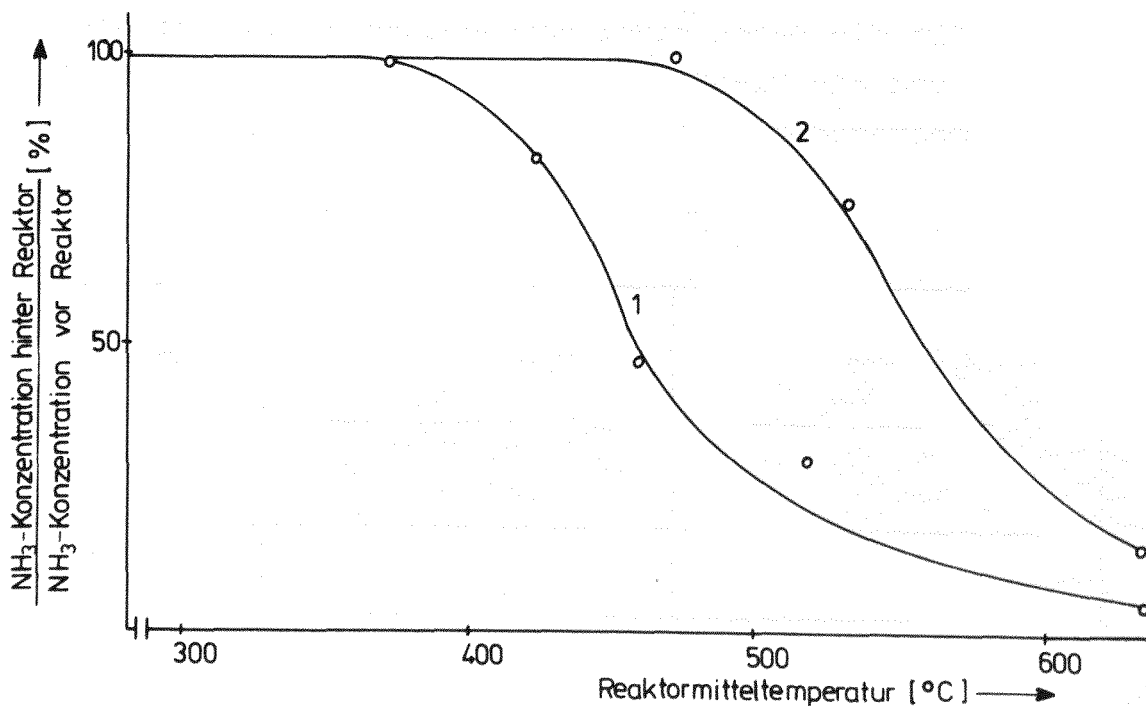


Bild 23: Zerfall von NH_3 im Metallreaktor im N_2 -Gasstrom mit und ohne H_2 -Anteil, Bezeichnungen siehe Tabelle 8.

auf den NH_3 -Anteil im Gasstrom vor dem Reaktor bezogen. Für das N_2 - NH_3 -Gemisch begann der Zerfall bei 300°C und endete bei 650°C . Für das N_2 - NH_3 - H_2 -Gemisch konnte der Zerfall im Temperaturbereich von 460°C bis 680°C beobachtet werden.

Im Vergleich der Bilder 22 und 23, theoretischer NH_3 -Zerfall und Versuche zum Zerfall von NH_3 im Metallreaktor, fällt die gleiche Tendenz auf. Der Unterschied zwischen der theoretischen Gleichgewichtslinie und der gemessenen Zerfallskurve erklärt sich aus dem begrenzten Aufenthalt des Gasstromes im Reaktor und der dadurch begrenzten Aktivierungszeit.

Für eine Rekombination von NO mit H_2 in einer Stickstoffatmosphäre ist ein hoher überstöchiometrischer Wasserstoffanteil nötig (Bild 24 und Tabelle 9). Dieser hohe Wasserstoffanteil ist deshalb notwendig, weil zur thermischen Umsetzung von Stick-

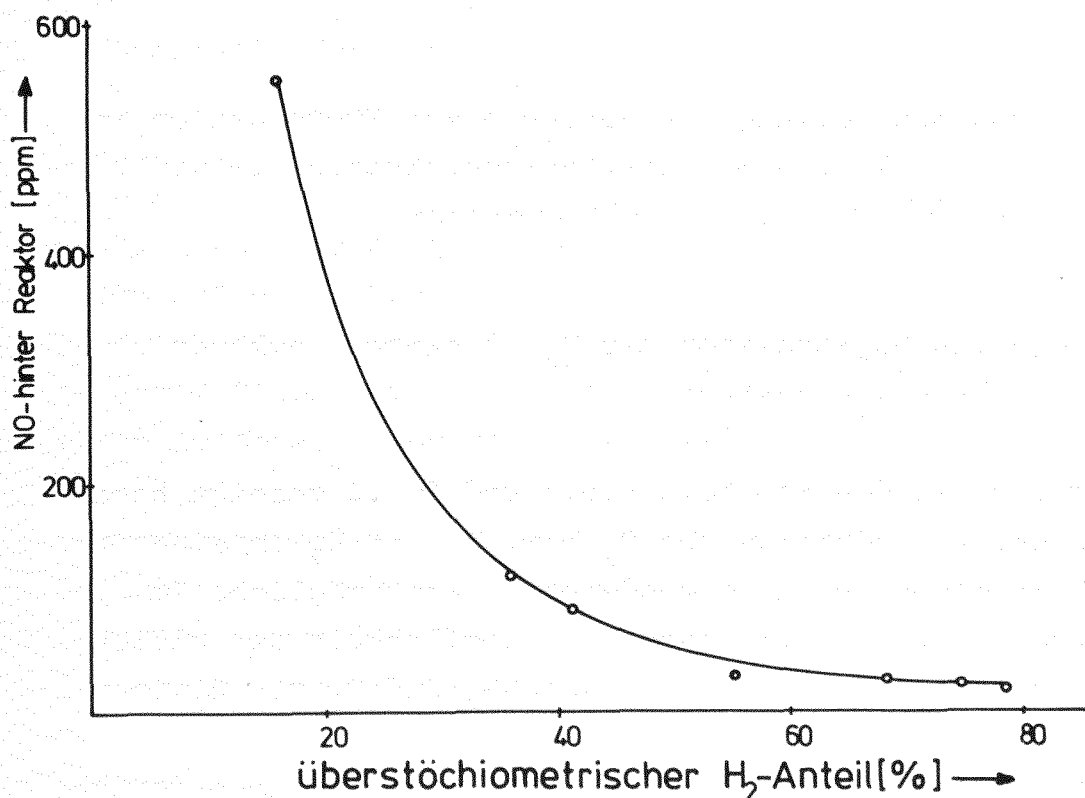


Bild 24: NO-Reduktion in Abhängigkeit vom überstöchiometrischen H_2 -Anteil, Reaktormitteltemperatur gleich 720°C

stoffmonoxid mit Wasserstoff als Zwischenprodukt NH_3 entsteht. Es werden zur Umsetzung von zwei Raumanteilen Stickstoffmonoxid fünf Raumanteile Wasserstoff benötigt (Gl. XIV). Das gebildete NH_3 zerfällt bei der Reaktormitteltemperatur von 720°C wieder in Stickstoff und Wasserstoff. Der für die Reaktion notwendige Wasserstoff steht während der Zwischenphase nur bei sehr hohem Überschuß zur Verfügung.

\dot{V}_{N_2}	\dot{V}_{H_2} Reaktoreingang	\dot{V}_{H_2} Reaktorausgang	\dot{V}_{NO} Reaktoreingang	$r_{\text{NO}}^{\text{II}}$	überstöchiometrischer H_2 -Überschuß
(l/h)	(l/h)	(l/h)	(l/h)	(ppm)	(%)
1000	11,33	9,33	2,0	14 - 16	79,3
1000	8,40	6,29	2,0	14 - 20	75,8
1000	6,97	4,82	2,0	21 - 23	69,2
1000	5,70	3,16	2,0	27 - 30	55,4
1000	3,61	1,50	2,0	75 - 90	41,6
1000	3,11	1,12	2,0	100 - 125	36,0
1000	2,48	0,40	2,0	510 - 610	16,1

Tabelle 9: Zusammenstellung der Versuche zur NO-Reduktion in Abhängigkeit vom überstöchiometrischen H_2 -Anteil bei 720°C Reaktormitteltemperatur

6.5.3 Die O_2 - und NO_x -Reaktion mit H_2 in einem trockenen und feuchten N_2 -Gasstrom

Wie die Versuche in den Kapiteln 6.5.1 und 6.5.2 gezeigt haben, ist eine selektive Reduktion von O_2 bzw. NO mit H_2 in einer trockenen N_2 -Atmosphäre im verwendeten Reaktor möglich. Im Rahmen dieses Kapitels soll jedoch die Möglichkeit der gleichzeitigen thermischen Rekombination von NO_x und O_2 mit H_2 in einer trockenen und einer feuchten N_2 -Atmosphäre im bisher verwendeten Reaktor in einer detaillierten Versuchsserie erforscht werden. Die Ausweitung der Versuche auf eine feuchte N_2 -Atmosphäre erklärt sich aus dem Sachverhalt, daß eine Komponente des Auflöserabgases Wasserdampf ist (Tabelle 1), der mit in

den Reaktor gelangt und dort Einfluß auf den Ablauf der NO_x - und O_2 -Reaktion mit H_2 durch Gleichgewichtsverschiebung nehmen wird. Die durchgeführten Versuchsserien können der Tabelle 10 entnommen werden. Wie aus der Tabelle 10 ersichtlich wird, wurden die Versuche nacheinander bei Gasströmen von 600 l/h, 800 l/h und 1000 l/h durch den Reaktor durchgeführt. In jedem der durch den Reaktor geleiteten Stickstoffvolumenströme wurden die O_2 - und NO -Anteile in den Kombinationen 0,5 Vol-% und 750 ppm, 0,5 Vol-% und 1500 ppm, 1,0 Vol-% und 750 ppm bzw. 1,0 Vol-% und 1500 ppm zugemischt. Alle Experimente wurden bei einer Reaktormitteltemperatur von $730^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$, bei der der O_2 - und NO_x -Anteil im Gasstrom hinter dem Reaktor kleiner als 10 ppm war, gestartet. Der H_2 -Überschuß im Gasstrom hinter dem Reaktor betrug dann für die erste Meßreihe 0,5 Vol-%, für die zweite Meßreihe 1,0 Vol-% und für die dritte Meßreihe 1,5 Vol-%.

Nur ein Teil der obigen Versuchsserie wurde in einer feuchten N_2 -Atmosphäre wiederholt. Die durchgeführten Versuche zur Rekombination von NO_x und O_2 in einer feuchten N_2 -Atmosphäre können ebenfalls der Tabelle 10 entnommen werden.

Während der zweistündigen Versuchsdauer bei einer Reaktormitteltemperatur von $730^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$, es lag vollständige Rekombination vor, wurde der Gasstrom hinter dem Reaktor kontinuierlich auf NO_x -, O_2 - und H_2 -Anteile analysiert und der NH_3 -Anteil durch diskontinuierliche Probenahmen ermittelt. Nach Ablauf der 2 Stunden wurde die Reaktormitteltemperatur in vier Schritten im Bereich von 750°C bis 420°C gesenkt.

Die Temperaturschritte waren von Versuch zu Versuch sehr unterschiedlich. Dreißig Minuten nach Erreichen des neuen Gleichgewichtspunktes wurde das Gas hinter dem Reaktor analysiert und die Temperatur erneut gesenkt.

Ergebnisse: In der Tabelle 11 sind die NO_x -, O_2 -, NH_3 - und H_2 -Anteile im trockenen Gasstrom hinter dem Reaktor bei der Reaktormitteltemperatur zwischen 720°C und 755°C des untersuchten Reaktors angegeben. Wie ersichtlich wird, wurde mit einer Aus-

O ₂ -Anteil (Vol- %)	NO-Anteil (ppm)	H ₂ -Überschuß bei vollständiger Rekombination (730°C ± 20°C)		
		1.Meßreihe (Vol- %)	2.Meßreihe (Vol- %)	3.Meßreihe (Vol- %)
0,5	750	(600; 0,5 800; 1000)		
0,5	1500	(600; 0,5 800; 1000)		
1,0	750	(600) 0,5		
1,0	1500	(600) 0,5		
0,5	750		1,0 (600)	
0,5	1500		1,0 (600)	
1,0	750		1,0 (600)	
1,0	1500		1,0 (600)	
0,5	750			1,5 (600)
0,5	1500			1,5 (600)
1,0	750			1,5 (600)
1,0	1500			1,5 (600)

Alle O₂-NO-H₂-Kombinationen wurden im Stickstoffvolumenstrom von 600 l/h, 800 l/h und 1000 l/h durchgeführt. Die in Klammern angegebenen Volumenströme bedeuten Versuche mit feuchter N₂-Atmosphäre und mit einer H₂O-Zugabe von 10.000 ppm.

Tabelle 10: Versuchsserien zur O₂- und NO_x-Rekombination mit H₂

nahme in keinem der Versuche mit dem Gasstrom von 1000 l/h gleichzeitig ein O_2 - und NO_x -Anteil von 1 ppm und kleiner erreicht. Der verbliebene geringe O_2 - und NO_x -Anteil im Gasstrom hinter dem Reaktor beruht bei diesem Volumenstrom auf einer nicht ausreichenden Verweilzeit des Gases im Reaktor. Die erzielten Ergebnisse bei den Versuchen mit 600 l/h und 800 l/h zeigen bei Temperaturen von $730^\circ C \pm 20^\circ C$, daß der O_2 - und NO_x -Anteil im Gasstrom hinter dem Reaktor, unabhängig vom O_2 - und NO_x -Anteil und dem vorhandenen H_2 -Überschuß im Gasstrom vor dem Reaktor, kleiner als 1 ppm ist. Der NH_3 -Anteil erreichte ebenfalls bei diesen Volumenströmen (600 l/h und 800 l/h) kleine Werte. Sie lagen unterhalb der Nachweisgrenze von 50 ppm.

Je nach Zusammensetzung des Gases vor dem Reaktor lag die notwendige Rekombinationstemperatur zur Erreichung eines O_2 - und NO_x -Anteils von kleiner als 1 ppm im Gasstrom hinter dem Reaktor unterhalb der Reaktormitteltemperatur von $730^\circ C \pm 20^\circ C$, die notwendig war, um den Zerfall des NH_3 in einem NO_x - O_2 - H_2 -Gemisch zu gewährleisten. Dies war aber nur für die N_2 -Gasströme von 600 l/h und 800 l/h möglich. Von der Voraussetzung eines stetigen Anstiegs der Gaskomponenten Sauerstoff und Stickoxide im Gasstrom hinter dem Reaktor bei sinkender Reaktormitteltemperatur ausgehend, wurde die spezifische Rekombinationstemperatur mit Hilfe des Newtonschen Interpolationspolynoms /58/ als Zwischenpunkt zwischen drei gemessenen Punkten berechnet (siehe dazu Bilder im Anhang). Es gilt:

$$\begin{aligned} \text{Gasanteil von Sauerstoff bzw.} \\ \text{Stickoxid im Gasstrom} = f(R) = & y_O + \frac{y_1 - y_O}{R_1 - R_O} \cdot (R - R_1) \\ & + \frac{(y_2 - y_O) - \frac{y_1 - y_O}{R_1 - R_O} \cdot (R_2 - R_O)}{(R_2 - R_O) \cdot (R_2 - R_1)} \cdot (R - R_O) \cdot (R - R_1) \end{aligned} \quad (18)$$

Das Ergebnis dieser Berechnungen zeigen die Bilder 25 und 26. Die in den Bildern 25 und 26 angegebenen Ziffern 1 bis 4 geben die vor dem Reaktor in den Gasstrom zugemischten O_2 - und NO_x -Anteile an. Es bedeuten:

- 1: 0,5 Vol % O_2 , 750 ppm NO
- 2: 0,5 Vol % O_2 , 1500 ppm NO
- 3: 1,0 Vol % O_2 , 750 ppm NO
- 4: 1,0 Vol % O_2 , 1500 ppm NO.

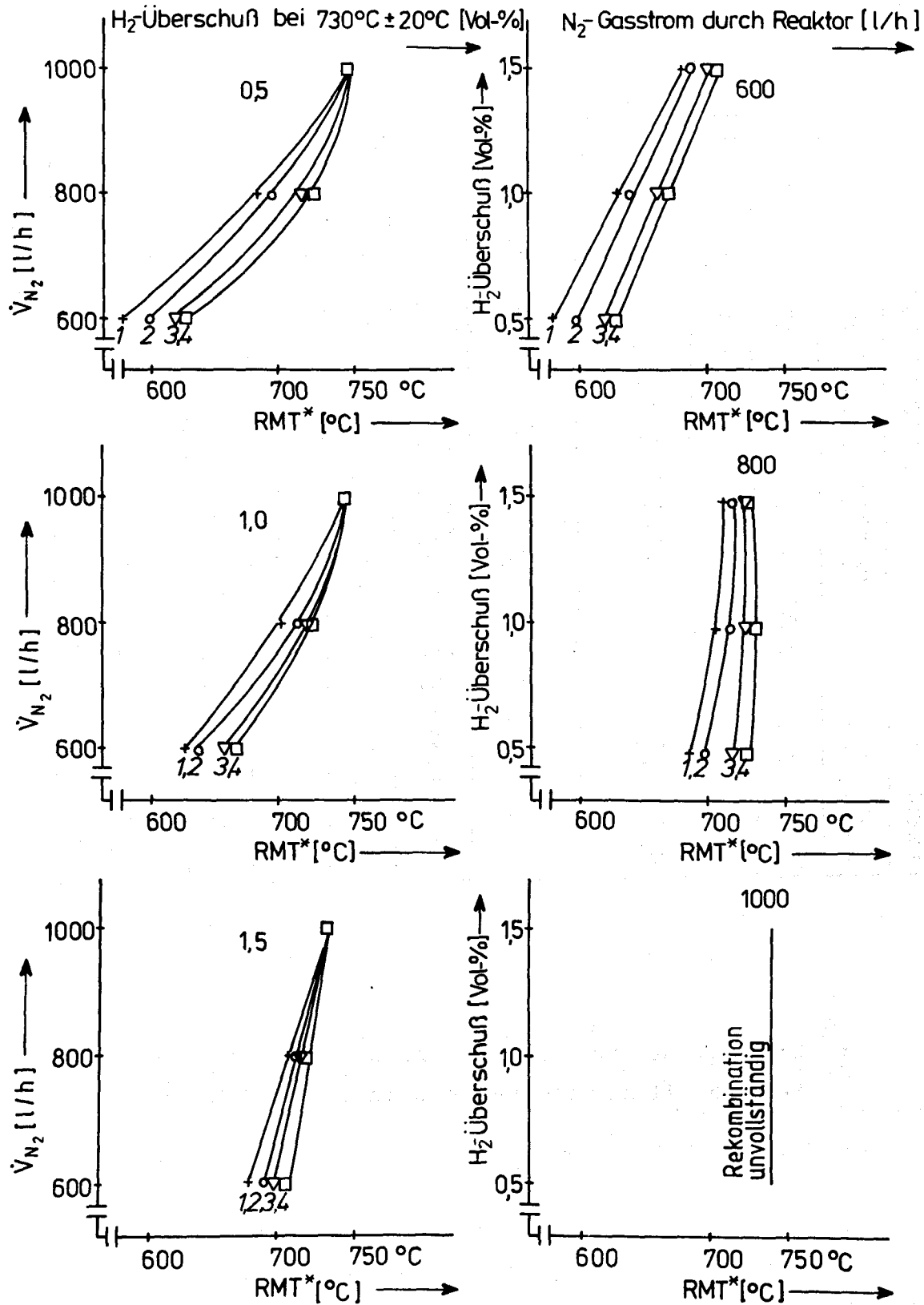
Bild 25 zeigt die jeweilige Reaktormitteltemperatur für eine vollständige Rekombination von O_2 ; d. h. der O_2 -Anteil im Gasstrom hinter dem Reaktor war dann kleiner als 1 ppm für die vier verschiedenen Gemische von O_2 und NO, den drei verschiedenen N_2 -Volumenströmen durch den Reaktor und den drei verschiedenen H_2 -Überschüssen. Die notwendige Rekombinationstemperatur verlagerte sich mit zunehmendem N_2 -Gasstrom, zunehmenden O_2 - und NO_x -Anteilen entsprechend Kurve 1 bis 4 im N_2 -Gasstrom vor dem Reaktor und zunehmendem H_2 -Überschuß zu höheren Reaktormitteltemperaturen. Dies ist besonders deutlich bei 600 l/h zu erkennen.

Für die Gaszusammensetzung 1 lag für 600 l/h und 0,5 Vol-% H_2 -Überschuß die notwendige Rekombinationstemperatur für O_2 bei $580^{\circ}C$, für die Gaszusammensetzung 2 bei $600^{\circ}C$, für die Gaszusammensetzung 3 bei $620^{\circ}C$ und für die Gaszusammensetzung 4 bei $640^{\circ}C$. Bei gleichem Volumenstrom von 600 l/h aber 1 Vol-% H_2 -Überschuß betrug die Rekombinationstemperatur $630^{\circ}C$, $640^{\circ}C$, $660^{\circ}C$ und $670^{\circ}C$ und lag für 1,5 Vol-% H_2 -Überschuß entsprechend den Gaszusammensetzungen 1 bis 4 zwischen $680^{\circ}C$ und $710^{\circ}C$. Zur vollständigen Rekombination von O_2 in einem 800 l/h- N_2 -Gasstrom verschiedener Gaszusammensetzung und 0,5 Vol-% H_2 -Überschuß lag die Reaktormitteltemperatur zwischen $690^{\circ}C$ und $740^{\circ}C$ und stieg mit steigendem H_2 -Überschuß nur noch je nach Ausgangsmischung bis zu $20^{\circ}C$ an. Bei 1000 l/h lag bei den verwendeten Gastemperaturen keine vollständige Rekombination mehr vor.

Die für eine vollständige Rekombination von NO_x aus einem O_2 - NO_x -Ausgangsgemisch notwendigen Reaktormitteltemperaturen sind dem Bild 26 zu entnehmen. Es wird global ersichtlich, daß durch eine Erhöhung des Gasstromes durch den Reaktor, wobei die NO_x -, die O_2 - und die H_2 -Anteile im Gasstrom konstant blieben, die für eine vollständige Rekombination notwendige Reaktormittel-

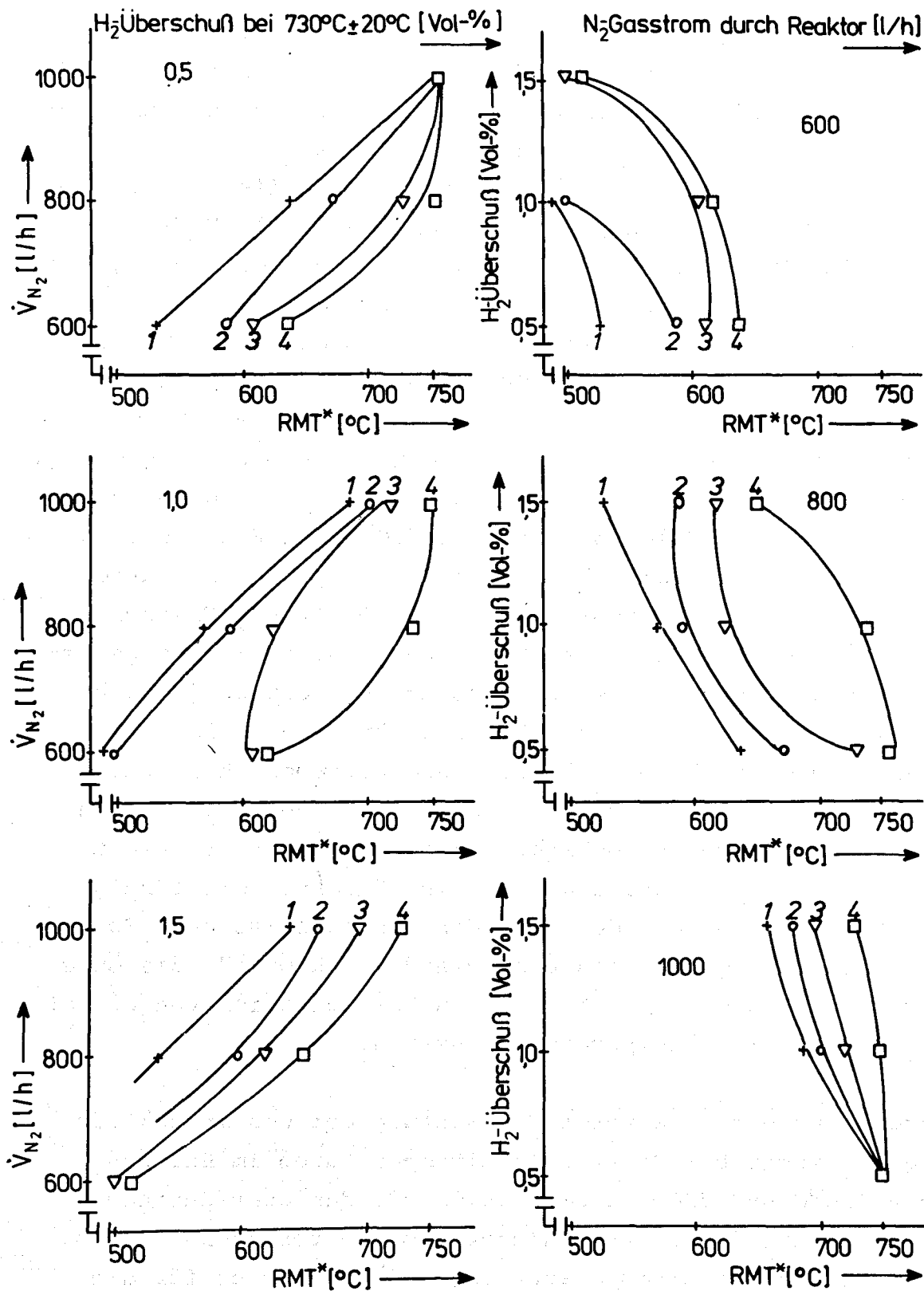
Volumenströme vor Reaktor				Anteile vor Reaktor		Anteile hinter Reaktor				Reaktormitteltemperatur (°C)
\dot{V}_{N_2}	\dot{V}_{H_2}	\dot{V}_{O_2}	\dot{V}_{NO}	$r_{O_2}^I = \frac{\dot{V}_{O_2}}{\dot{V}_{N_2}}$	$r_{NO}^I = \frac{\dot{V}_{NO}}{\dot{V}_{N_2}}$	$r_{H_2}^{II}$	$r_{NO_x}^{II}$	$r_{O_2}^{II}$	$r_{NH_3}^{II}$	
(l/h)	(l/h)	(l/h)	(l/h)	(Vol- %)	(ppm)	(Vol- %)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	
600	9,6	3,0	0,48	0,50	800	0,525	< 1	< 1	< 50	720
600	14,7	5,7	0,48	0,95	800	0,475	< 1	< 1	< 50	745
600	8,9	2,7	0,84	0,45	1400	0,450	< 1	< 1	< 50	750
600	15,7	6,1	0,84	1,02	1400	0,450	< 1	< 1	< 50	750
600	12,8	3,3	0,51	0,55	850	0,950	< 1	< 1	< 50	730
600	18,5	6,3	0,48	1,04	800	0,925	< 1	< 1	< 50	745
600	12,5	3,0	0,84	0,50	1400	0,950	< 1	< 1	< 50	745
600	18,9	6,2	0,90	1,03	1500	0,930	< 1	< 1	< 50	740
600	16,1	3,2	0,51	0,54	850	1,525	< 1	< 1	< 50	755
600	21,7	6,0	0,48	1,00	800	1,538	< 1	< 1	< 50	720
600	16,0	3,3	0,84	0,55	1400	1,425	< 1	< 1	< 50	725
600	21,6	6,0	0,87	1,00	1450	1,450	< 1	< 1	< 50	745
800	12,6	4,0	0,64	0,50	800	0,525	< 1	< 1	< 50	740
800	20,6	8,0	0,64	1,00	800	0,550	< 1	< 1	< 50	755
800	13,2	4,0	1,16	0,50	1450	0,475	< 1	< 1	< 50	730
800	25,8	8,2	1,20	1,03	1500	0,500	2	2	< 50	730
800	17,0	4,1	0,64	0,51	800	1,025	< 1	< 1	< 50	735
800	24,6	8,0	0,64	1,00	800	1,000	< 1	< 1	< 50	720
800	13,8	4,2	1,12	0,53	1400	0,950	< 1	1,2	< 50	740
800	25,1	8,0	1,12	1,00	1400	0,950	2	1,5	< 50	735
800	20,6	4,0	0,64	0,50	800	1,500	< 1	< 1	< 50	735
800	24,8	8,0	0,64	1,00	800	1,510	< 1	2	< 50	725
800	21,7	4,0	1,12	0,50	1400	1,570	< 1	< 1	< 50	745
800	28,6	8,0	1,12	1,00	1400	1,440	< 1	1,5	< 50	710
1000	18,0	6,0	0,75	0,60	750	0,525	< 1	3,2	< 50	740
1000	25,1	9,8	0,80	0,98	800	0,475	< 1	2	< 50	750
1000	16,6	5,3	1,50	0,53	1500	0,450	4	6	< 50	740
1000	26,8	10,0	1,50	1,00	1500	0,525	10	8,5	< 50	710
1000	22,2	5,3	0,80	0,53	800	1,000	3	3	< 50	740
1000	30,4	9,8	0,80	0,98	800	1,000	< 1	3,2	< 50	750
1000	23,1	5,8	1,60	0,58	1600	0,990	< 1	6	130	735
1000	32,2	10,3	1,40	1,03	1400	0,950	< 1	6,4	120	740
1000	26,6	5,3	0,80	0,53	800	1,252	2	2	< 50	740
1000	35,6	9,8	0,80	0,98	800	1,525	< 1	< 1	< 50	730
1000	28,1	5,7	1,45	0,57	1450	1,525	< 1	5,2	135	730
1000	38,2	10,5	1,45	1,05	1450	1,575	< 1	4,4	160	730

Tabelle 11: Ergebnisse von NO_x , O_2 und NH_3 hinter Reaktor bei Reaktormitteltemperatur zwischen $720^\circ C$ und $755^\circ C$



* RMT = Reaktormitteltemperatur

Bild 25: Notwendige Rekombinationstemperatur für O₂ in einem O₂-NO_x-Gemisch mit H₂ bei unterschiedlichen H₂-Überschüssen und N₂-Volumenströmen (Zahlen 1 - 4 siehe Text)



* RMT = Reaktormitteltemperatur

Bild 26: Notwendige Rekombinationstemperatur für NO_x in einem O_2 - NO -Gemisch mit H_2 bei unterschiedlichen H_2 -Überschüssen und N_2 -Volumenströmen (Zahlen 1 - 4 s. Text)

temperatur gesteigert werden mußte.

Durch eine Erhöhung des H_2 -Überschusses, bei konstanten NO_x - und O_2 -Anteilen und konstantem N_2 -Gasstrom ergab sich ein umgekehrtes Verhalten, nämlich eine Temperaturabsenkung. Als Ursache ist die in der Vorheizstrecke und im Reaktoreingang herrschende Temperatur um $420^\circ C$ anzusehen. Bei dieser Temperatur findet bereits eine NO_x - H_2 -Reaktion statt (Gl. XIV), wodurch der NO_x -Anteil im Gasstrom abgebaut und gleichzeitig NH_3 gebildet wurde (Kapitel 6.5.2). Es zeigte sich, daß für eine vollständige Rekombination von NO_x aus einem NO_x - O_2 -Ausgangsgemisch vor dem Reaktor, für einen 600 l/h- N_2 -Gasstrom und 0,5 Vol-% H_2 -Überschuß und für die Gasgemische 1 bis 4 Reaktormitteltemperaturen zwischen $530^\circ C$ und $640^\circ C$ nötig waren. Die notwendige Rekombinationstemperatur von O_2 lag unter denselben Bedingungen (Bild 25) zwischen $580^\circ C$ und $640^\circ C$ und damit gleich oder höher als für die vollständige Rekombination von NO_x . Als weiteres Beispiel wird ein 600 l/h- N_2 -Gasgemisch und 1 Vol-% H_2 -Überschuß betrachtet. Für eine vollständige Umsetzung von NO_x beträgt die Reaktormitteltemperatur je nach Gaszusammensetzung $490^\circ C$ bis $620^\circ C$ und für eine vollständige Umsetzung von O_2 $630^\circ C$ bis $670^\circ C$. Übereinstimmend kann bei einem Vergleich aller Versuchsergebnisse festgestellt werden, daß zur vollständigen Rekombination von NO_x geringere Reaktormitteltemperaturen benötigt wurden als für eine vollständige Rekombination von O_2 aus der gleichen Ausgangsmischung. Somit ist aus diesem Vergleich als bestimmender Faktor für die Güte der Rekombination die zur thermischen Rekombination von O_2 notwendige Reaktormitteltemperatur anzusehen.

Wie jedoch aus einer weiteren Betrachtung der Gesamtreaktion hervorgeht, wurde bei Reaktormitteltemperaturen im Bereich zwischen $450^\circ C$ und $730^\circ C \pm 20^\circ C$ (Bild 27) das unerwünschte Nebenprodukt NH_3 im Gasstrom hinter dem Reaktor nachgewiesen. Für eine Reaktormitteltemperatur von $580^\circ C$ betrugen für die Gasanteile von O_2 und NO im N_2 -Gasstrom vor dem Reaktor von 1,0 Vol-% O_2 und 750 ppm NO (Gemisch 3) der NH_3 -Anteil hinter dem Reaktor 190 ppm, für 0,5-Vol % O_2 und 750 ppm NO (Gemisch 1) der NH_3 -Anteil 365 ppm, für 1,0 Vol-% O_2 und 1500 ppm NO (Ge-

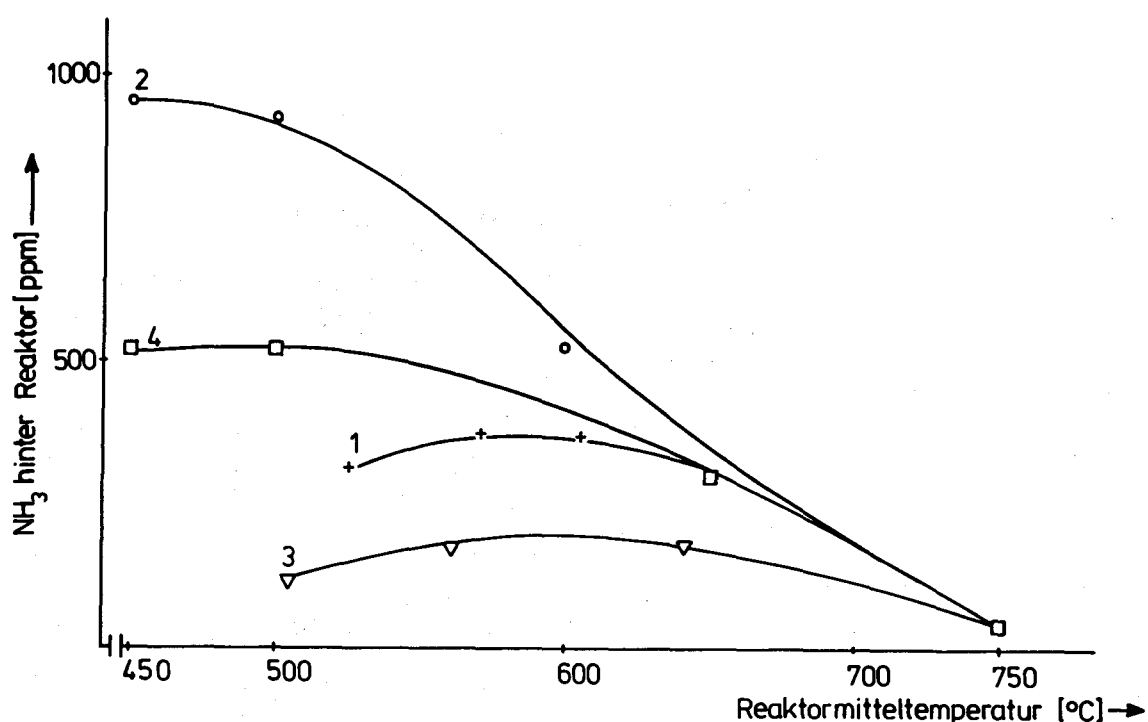


Bild 27: NH₃-Anteil im Gasstrom hinter dem Reaktor bei unterschiedlichen O₂-NO-Ausgangsgemischen (s. Text), $\dot{V}_{N_2} = 600 \text{ l/h}$, H₂-Überschuß bei $730^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ im Gasstrom hinter dem Reaktor betrug 0,5 Vol-%

misch 4) der NH₃-Anteil 420 ppm und für 1,0 Vol-% O₂ und 750 ppm NO (Gemisch 2) der NH₃-Anteil 560 ppm. Wie die Kurven in Bild 28 erkennen lassen, gilt für Reaktormitteltemperaturen zwischen 450°C und $730^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$, daß mit steigendem H₂-Überschuß höhere NH₃-Anteile im Gasstrom hinter dem Reaktor zu finden sind. Allgemein gilt, daß der Umsatz von NO_x mit H₂ zu NH₃ (Gl. XIV) aus einem NO_x-O₂-H₂-Reaktionsgemisch durch die Abnahme des O₂-Anteils bei konstantem NO_x-Gehalt und H₂-Überschuß im Gasstrom vor dem Reaktor, durch die Zunahme des NO_x-Anteils bei konstantem O₂-Gehalt und H₂-Überschuß im Gasstrom vor dem Reaktor und durch die Zunahme des H₂-Überschusses, bezogen auf vollständige Rekombination bei $730^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ im Gasstrom hinter dem Reaktor, bei konstanten O₂- und NO_x-Anteilen im Gasstrom vor dem Reaktor, zunahm. Wie aus Tabelle 11 hervorgeht, ist bei einer Reaktormitteltemperatur von $730^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ kein NH₃ im Gasstrom hinter dem Reaktor nachgewiesen worden.

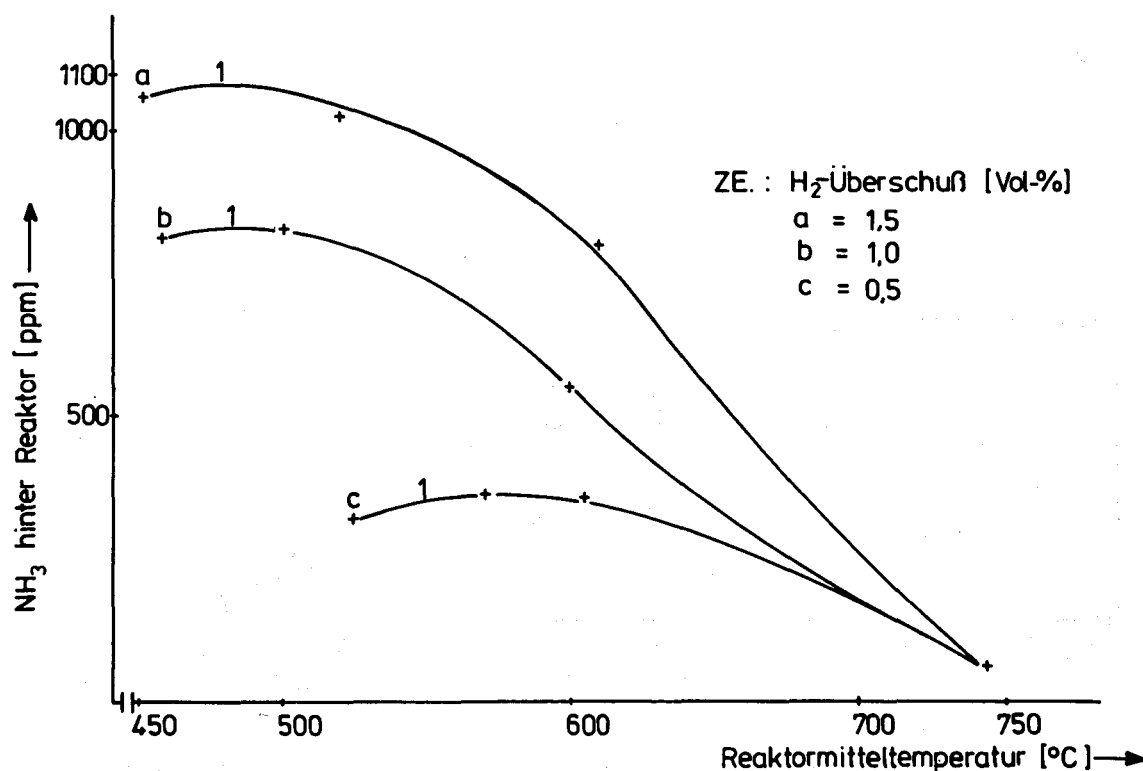


Bild 28: NH₃-Anteil im Gasstrom hinter dem Reaktor bei konstantem O₂-NO-Gasgemisch (s. Text) und unterschiedlichem H₂-Überschuß bei 730°C ± 20°C, $\dot{V}_{N_2} = 600$ l/h

Tabelle 12 gibt eine Zusammenstellung der O₂-, NO_x-, NH₃- und H₂-Anteile bei einer Reaktormitteltemperatur von 730°C ± 20°C im N₂-Gasstrom vor und hinter dem Reaktor in einer mit 10.000 ppm H₂O vor dem Reaktor angefeuchteten N₂-Atmosphäre. Die vollständige Rekombination von NO_x und O₂, d. h. O₂- und NO_x-Anteile im Ausgangsgemisch des Reaktors sind kleiner als 1 ppm, wird ausnahmslos nur in einem N₂-Volumenstrom von 600 l/h erreicht.

Bild 29 zeigt unter a für O₂ und unter b für NO_x für die vier Ausgangsgasgemische aus drei Meßpunkten berechnete Rekombinationstemperatur bei 0,5; 1,0 und 1,5 Vol-% H₂-Überschuß in einem feuchten 600 l/h N₂-Gasstrom.

\dot{V}_{N_2}	\dot{V}_{H_2}	\dot{V}_{O_2}	\dot{V}_{NO}	Anteile vor Reaktor		Anteile hinter Reaktor				Reaktor- mittel- temperatur	Feuchtigkeits- zugabe vor Reaktor
(l/h)	(l/h)	(l/h)	(l/h)	$r_{NO}^I = \frac{\dot{V}_{NO}}{\dot{V}_{N_2}}$ (ppm)	$r_{O_2}^I = \frac{\dot{V}_{O_2}}{\dot{V}_{N_2}}$ (Vol- %)	$r_{H_2}^{II}$ (Vol- %)	$r_{NO_x}^{II}$ (ppm)	$r_{O_2}^{II}$ (ppm)	$r_{NH_3}^{II}$ (ppm)	(°C)	(ppm)
600	10,65	3,60	0,45	750	0,60	0,50	< 1	< 1	< 50	720	10.200
600	16,90	6,60	0,42	800	1,10	0,53	< 1	< 1	< 50	745	10.800
600	10,70	3,36	1,05	1750	0,56	0,49	< 1	< 1	< 50	730	9.900
600	16,40	6,00	0,91	1350	1,00	0,60	2	< 1	< 50	730	9.400
600	12,90	3,12	0,52	750	0,52	1,03	< 1	< 1	< 50	720	10.350
600	19,10	6,30	0,52	850	1,05	1,00	< 1	< 1	120	725	10.200
600	13,80	3,36	1,05	1750	0,56	1,00	< 1	< 1	130	700	9.500
600	18,50	6,00	0,81	1350	1,00	0,95	< 1	< 1	100	730	10.350
600	15,90	3,12	0,45	750	0,52	1,53	< 1	< 1	< 50	730	9.900
600	21,10	5,82	0,45	750	0,97	1,50	< 1	< 1	< 50	735	11.000
600	16,90	3,48	0,93	1550	0,58	1,50	< 1	< 1	130	720	10.200
600	21,00	5,88	0,90	1450	0,98	1,40	< 1	< 1	100	740	9.900
800	12,50	4,00	0,64	800	0,50	0,48	< 1	< 1	< 50	725	9.900
800	20,80	8,00	0,60	750	1,00	0,53	< 1	3	< 50	720	9.900
800	13,50	4,00	1,24	1550	0,50	0,53	< 1	3	116	725	10.000
800	21,20	8,00	1,08	1350	1,00	0,51	2	4	< 50	720	10.500
1000	15,75	5,00	0,60	600	0,50	0,50	2	5	< 50	725	9.000
1000	28,50	11,00	0,60	600	1,10	0,50	3	6	100	730	9.800
1000	17,20	5,00	1,65	1650	0,55	0,55	5	9	125	720	10.200
1000	28,00	10,00	1,60	1600	1,00	0,48	5	10	< 50	710	10.000

Tabelle 12: NO_x - und O_2 -Rekombination in einer feuchten N_2 -Atmosphäre

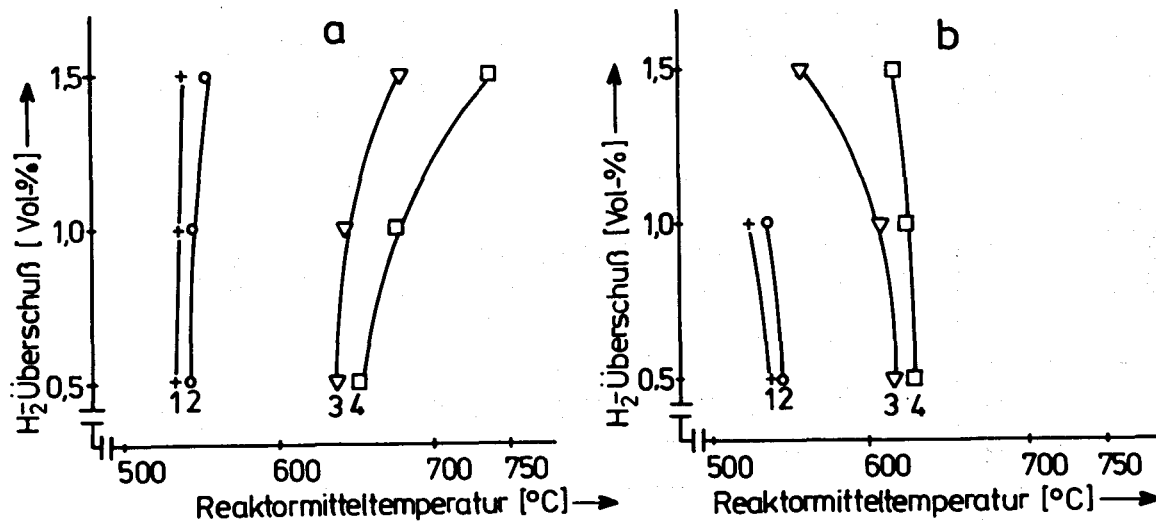


Bild 29: Rekombinationstemperatur in einem 600 l/h N_2 -Gasstrom mit 10.000 ppm H_2O ; Kurve a: O_2 -Rekombinationstemperatur, Kurve b: NO_x -Rekombinationstemperatur, Gemische 1 - 4 siehe Text.

Für einen H_2 -Überschuß von 0,5 Vol-%, bezogen auf den H_2 -Anteil im Gasstrom bei $730^\circ C \pm 20^\circ C$, wird für eine vollständige Rekombination von NO_x und O_2 die geringste Reaktormitteltemperatur benötigt. Mit steigendem H_2 -Überschuß muß die notwendige Reaktormitteltemperatur zur vollständigen Rekombination von O_2 aus einem NO_x - O_2 -Ausgangsgemisch gesteigert werden, während für eine vollständige Rekombination von NO_x aus dem gleichen Ausgangsgemisch die Temperatur gesenkt werden könnte. Auch hier ergibt sich die gleiche Tendenz wie schon von den Bildern 25 und 26 bekannt.

Welche Auswirkungen die Zugabe von 10.000 ppm H_2O auf die NH_3 -Funktion in einem 600 l/h- N_2 -Gasstrom mit 0,5 Vol-% O_2 und 1500 ppm NO hatte, kann Bild 30 entnommen werden. Im Temperaturbereich von $450^\circ C$ bis $750^\circ C$ wird in der feuchten Atmosphäre mehr NH_3 gebildet als in der trockenen Atmosphäre. Bei einer Reaktormitteltemperatur von $750^\circ C$ ist der NH_3 -Anteil sowohl in der trockenen als auch in der feuchten Atmosphäre unterhalb der Nachweisgrenze.

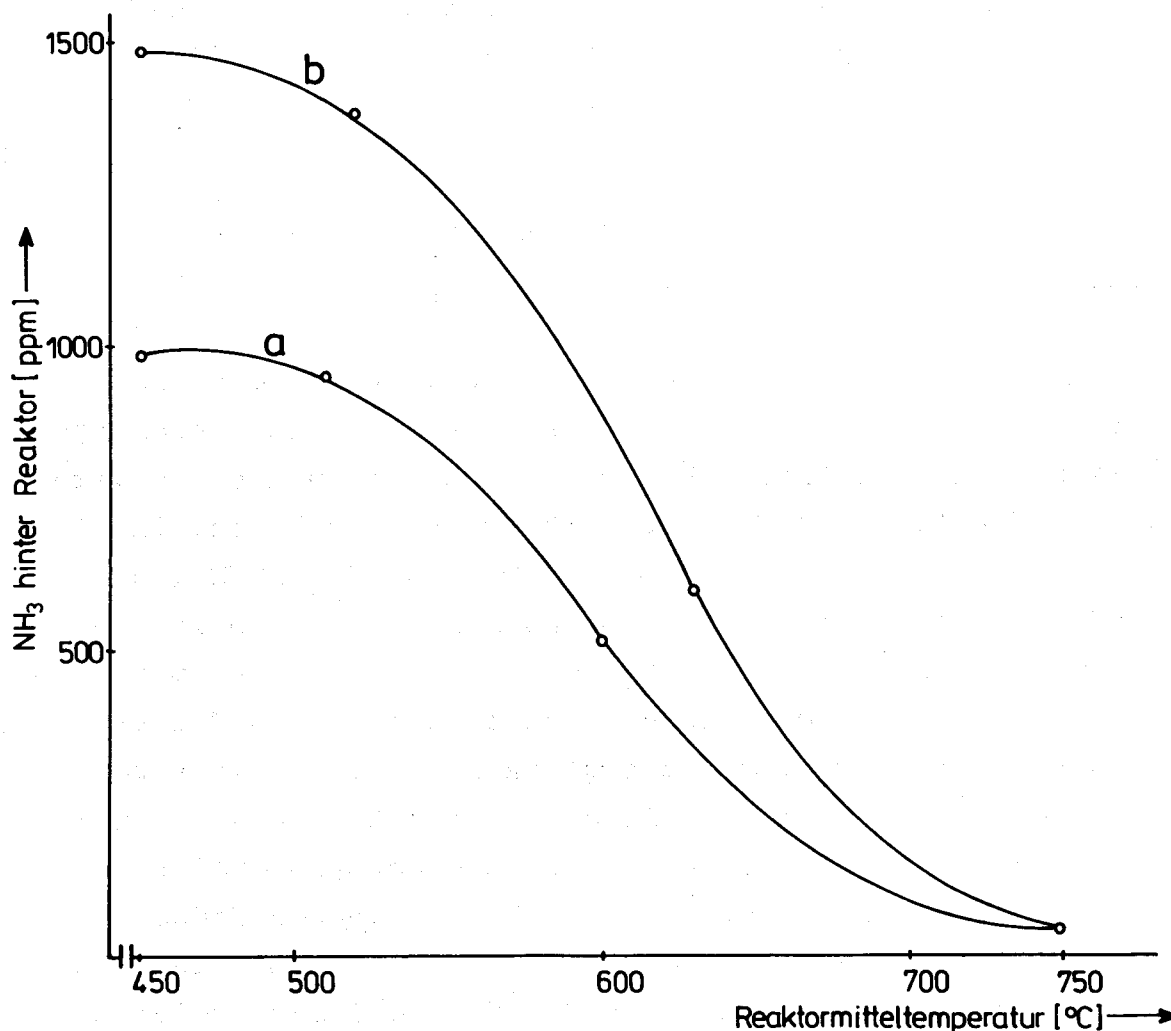


Bild 30: NH_3 -Anteil im 600 l/h- N_2 -Gasstrom in trockener (a) und feuchter (b) Atmosphäre
(H_2 -Überschuß 0,5 Vol-%, Gasgemisch 2 s. Text)

Zusammenfassung: Bei allen durchgeführten Versuchen zur gleichzeitigen Rekombination von NO_x und O_2 im verwendeten Metallrohr wurde eine NH_3 -Bildung beobachtet. In allgemeiner Form gilt, daß die NH_3 -Bildung eine Funktion vom O_2 -Anteil, NO_x -Anteil, H_2O -Anteil, H_2 -Überschuß und N_2 -Volumenstrom ist. Mit dem N_2 -Volumenstrom von 600 l/h wurden die befriedigendsten Ergebnisse, d. h. O_2 - und NO_x -Anteil kleiner als 1 ppm und NH_3 -Anteil kleiner als 50 ppm, in trockener und feuchter Atmosphäre, erzielt. Bestimmend für eine vollständige Rekombination von NO_x und O_2

ist nicht die notwendige Rekombinationstemperatur beider Gase mit H_2 , sondern die Temperatur, bei der das im Reaktor gebildete NH_3 wieder zerfällt. Diese Temperatur beträgt $730^\circ C \pm 20^\circ C$.

6.6 Thermische Rekombination von O_2 und NO_x im N_2 -Gasstrom mit NH_3 im Metallrohr

Eine thermische Rekombination von Sauerstoff und Stickoxiden ist nicht nur mit Wasserstoff, sondern auch, wie die Gleichungen XVI bis XX zeigen, mit Ammoniak möglich. Es wurden deshalb Versuche durchgeführt, die Aufschluß darüber geben sollten, in wie weit eine thermische Rekombination von O_2 und NO_x mit NH_3 befriedigende Ergebnisse liefern kann. Auch bei einer vollständigen Rekombination von O_2 und NO_x mit NH_3 im N_2 -Gasstrom sollte das in überstöchiometrischer Menge eingesetzte NH_3 im Gasstrom hinter dem Reaktor so gering wie möglich sein. Bei Temperaturen über $700^\circ C$ zerfällt NH_3 in die Elemente Stickstoff und Wasserstoff, deshalb bot sich zweckmäßigerweise eine Reaktormitteltemperatur von über $700^\circ C$ an. Aus den oben genannten Gründen wurden die im folgenden beschriebenen Versuche nur mit der konstanten Reaktormitteltemperatur von $730^\circ C \pm 20^\circ C$ durchgeführt. Die NO_x - O_2 - NH_3 -Reaktionen wurden bei den N_2 -Volumenströmen von 600 l/h, 800 l/h und 1000 l/h mit und ohne H_2O -Zugabe getestet. Der dem N_2 -Gasstrom zugemischte O_2 -Anteil wurde variiert und nahm 0,5 Vol-% bzw. 1,0 Vol-% an. Die zugemischte Stickstoffmonoxidsmenge blieb für alle Versuche konstant 1500 ppm. Das Reduktionsmittel NH_3 wurde bei jedem Versuch mehrmals geändert und erreichte Mengen zwischen -40 % bis +60 % auf die stöchiometrische Menge bezogen. Die Versuchsserie kann Tabelle 13 entnommen werden.

Ergebnisse: Bild 31 zeigt die NO_x - und O_2 -Anteile im Gasstrom hinter dem Reaktor. Aufgetragen sind die für die verschiedenen Ausgangsgemische der oxidierenden Stoffe im N_2 -Gasstrom die nicht umgesetzten Anteile hinter dem Reaktor in Abhängigkeit von der Menge des auf stöchiometrischen Umsatz bezogenen Reduktionsstoffes Ammoniak. Es ist zu beachten, daß der Abszissen-

$r_{O_2}^I = \frac{\dot{V}_{O_2}}{\dot{V}_{N_2}}$ (Vol- %)	$r_{NO}^I = \frac{\dot{V}_{NO}}{\dot{V}_{N_2}}$ (ppm)	NH ₃ -Anteil in % von der stöchiometrischen Menge
0,5	1500	-40 % bis +60 %
1,0	1500	-40 % bis +60 %
Stickstoffvolumenströme: 600 l/h, 800 l/h, 1000 l/h mit und ohne H ₂ O.		

Tabelle 13: Durchgeführte Versuchsserie mit NH₃ als Reduktionsmittel

maßstab im oberen und unteren Teil des Bildes 31 gleich ist, während der Ordinatenmaßstab für O₂ von 0 bis 70 ppm und der Ordinatenmaßstab für NO_x von 0 bis 6500 ppm geht. Man erkennt an den Kurven von NO_x und O₂ im Gasstrom hinter dem Reaktor, daß NO_x und O₂, bei überstöchiometrischer NH₃-Menge gleichzeitig zu H₂O und N₂ reduziert werden (Gl. XVII bis Gl. XIX). Das überschüssige NH₃ zerfällt weitestgehend. Wird NH₃ in unterstöchiometrischer Menge angeboten, so wird als erstes der O₂-Anteil im Gasstrom abgebaut, wodurch NO und H₂O entstehen (Gl. XVI). Das Restammoniak zerfällt in H₂ und N₂, wobei das gebildete H₂ wieder mit dem NO weiterreagiert. Trotzdem steigt dann zwangsläufig der NO_x-Anteil durch die Bildung von NO, verursacht durch die O₂-NH₃-Reaktion, über die eingesetzte Menge an. So lag zum Beispiel bei einem unterstöchiometrischen NH₃-Anteil von -40 %, einem N₂-Gasstrom von 1000 l/h, einem O₂-Anteil von 0,54 Vol-% und einem NO-Anteil von 1300 ppm im Gasstrom vor dem Reaktor nicht über 70 ppm. Der NO_x-Anteil betrug jedoch 5500 ppm. Der NH₃-Anteil im Gasstrom hinter dem Reaktor betrug je nach Versuchsbedingungen, Aufenthaltszeit des Gases, O₂-Gehalt im N₂-Gasstrom und eingesetzter NH₃-Menge, zwischen 200 ppm und 1000 ppm.

Im Bild 32 sind die O₂-, NO_x- und NH₃-Anteile hinter dem Reaktor in Abhängigkeit vom Stickstoffvolumenstrom durch den Re-

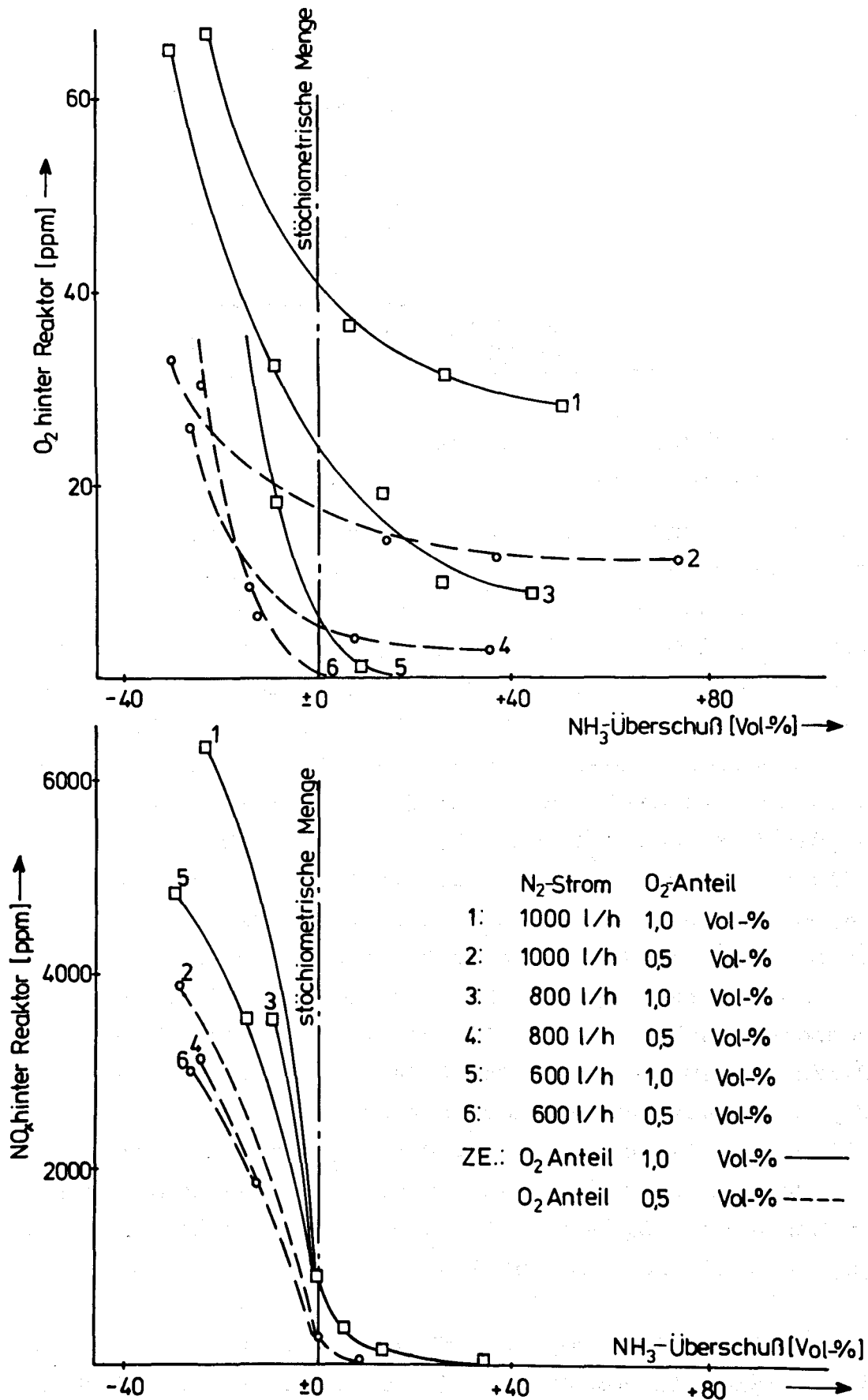


Bild 31: NO_x- und O₂-Anteil im N₂-Gasstrom hinter dem Reaktor mit NH₃ als Reduktionsmittel

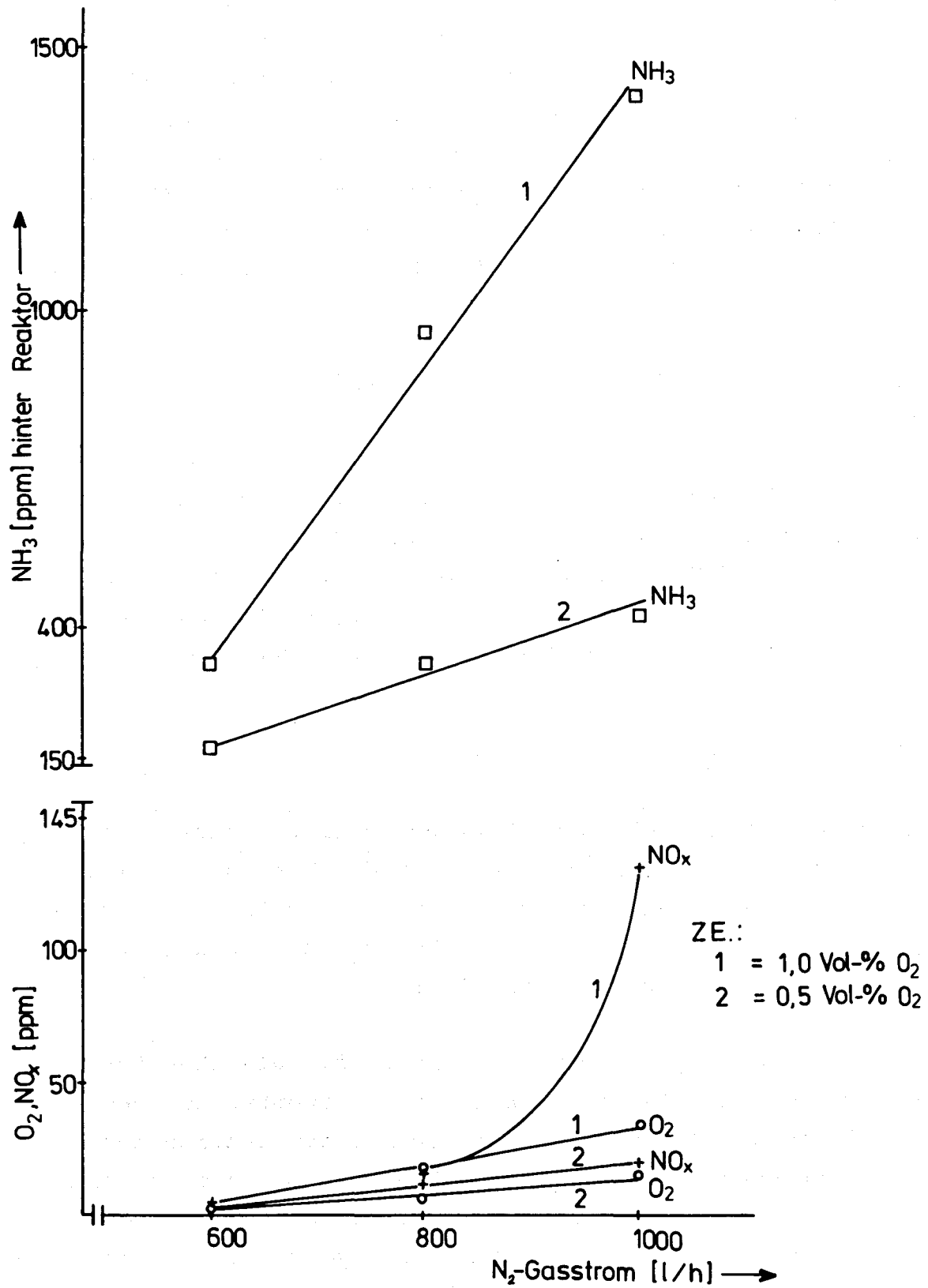


Bild 32: NO_x- und O₂-Reduktion mit 20 %igem NH₃-Überschuß bei 750°C

aktor aufgetragen. Die NH_3 -Menge war konstant und lag 20 % über der stöchiometrisch notwendigen Menge. Es konnte nur bei einem Stickstoffstrom von 600 l/h durch den Reaktor und einem Mindestüberschuß von 20 % NH_3 über der stöchiometrischen Menge ein O_2 - und NO_x -Anteil im Gasstrom hinter dem Reaktor, unabhängig von der Ausgangszusammensetzung des Gases, von jeweils kleiner als 1 ppm erreicht werden. Bei einem N_2 -Gasstrom von 600 l/h und einem O_2 -Anteil von 0,5 Vol-% bzw. 1,0 Vol-% betrug der Rest- NH_3 -Anteil im Gasstrom hinter dem Reaktor noch 170 ppm bzw. 320 ppm.

Durch Zugabe von 10.000 ppm Wasserdampf wurden keine anderen Resultate gefunden.

Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß bei einem längeren Reaktionsrohr das NH_3 ebenfalls als Reduktionsmittel zur Abtrennung von O_2 und NO_x aus dem Auflöserabgas verwendet werden kann, weil das Restammoniak bei längerer Aufenthaltszeit bei $730^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ in H_2 und N_2 zerfällt (Kapitel 6.5.2).

6.7 Rekombinationsversuche im Quarzrohr

Zur Klärung der Frage, ob durch Verwendung eines "neutralen" Materials als Reaktormaterial (hier gilt die Wand als inaktiv gegenüber der chemischen Reaktion) eine quantitative Reduktion von NO_x oder/und O_2 mit H_2 bzw. NH_3 möglich ist, wurden einige Versuche in einem Quarzrohr durchgeführt.

Das zum Einsatz gelangende Quarzrohr hatte die gleichen Abmessungen wie das Metallrohr (Kapitel 6.1). Eventuelle Geometrieeinflüsse des Reaktors auf die chemische Reaktion können also ausgeschlossen werden. Die Beheizung des Quarzrohres erfolgte mit denselben Mantelheizungen, wie sie schon beim Metallrohr im Einsatz waren. In der Metallvorheizstrecke, wie sie schon bei den Versuchen mit dem Metallrohrreaktor verwendet wurden, wurde das Gas auf 420°C vorgeheizt. Danach konnte im Quarzrohr eine maximale Reaktormitteltemperatur von 740°C erreicht werden. Im Quarzrohr stellte sich das gleiche Temperatur-

profil wie im Metallrohr (Bild 18) ein.

Bei allen durchgeführten Versuchen im Quarzrohr blieb der Stickstoffvolumenstrom unverändert. Er betrug jeweils 600 l/h, da sich dieser Durchfluß in den Versuchen zur Reduktion von NO_x und O_2 im Metallreaktor als der günstigste erwiesen hatte.

6.7.1 Die H_2 - O_2 -Reaktion im stickstoffdurchströmten Quarzrohr

Dem durch das Quarzrohr geleiteten 600 l/h Stickstoffstrom wurde 1 Vol-% Sauerstoff vor dem Reaktor zugemischt. Die Reaktormitteltemperatur des Quarzreaktors wurde konstant auf 720°C gehalten. Der zur Rekombination verwendete Wasserstoff wurde zwischen 0 % und 20 %, bezogen auf die stöchiometrisch notwendige Menge, variiert.

Ergebnisse: Schon bei einem überstöchiometrischen Wasserstoffanteil von 1 % fand eine vollständige Rekombination statt (Bild 33). Eine weitere Verringerung des H_2 -Anteils im Gasstrom führte zu einem steilen Anstieg des O_2 -Anteils im Gasstrom hinter dem Reaktor. Dieser Wert stimmt gut mit dem beobachteten Wert von 6,6 % im Metallrohr überein (Tabelle 5). Ein Grund für den geringfügigen Unterschied beider Meßergebnisse liegt in der Verwendung unterschiedlicher Gaszusammensetzungen. Es kann allgemein festgestellt werden, daß die O_2 - H_2 -Reaktion unabhängig vom Reaktormaterial ist.

6.7.2 Die H_2 -NO-Reaktion im stickstoffdurchströmten Quarzrohr

Hier wurde dem 600 l/h- N_2 -Gasstrom 1500 ppm NO zugemischt und durch das auf 740°C geheizte Quarzrohr geleitet. Die Reaktormitteltemperatur blieb während der Versuche konstant. Der H_2 -Anteil im Gasstrom wurde viermal geändert und nahm nacheinander die Werte 0,5 Vol-%, 1,0 Vol-%, 1,5 Vol-% und 2,0 Vol-%, bezogen auf den Stickstoffstrom, an.

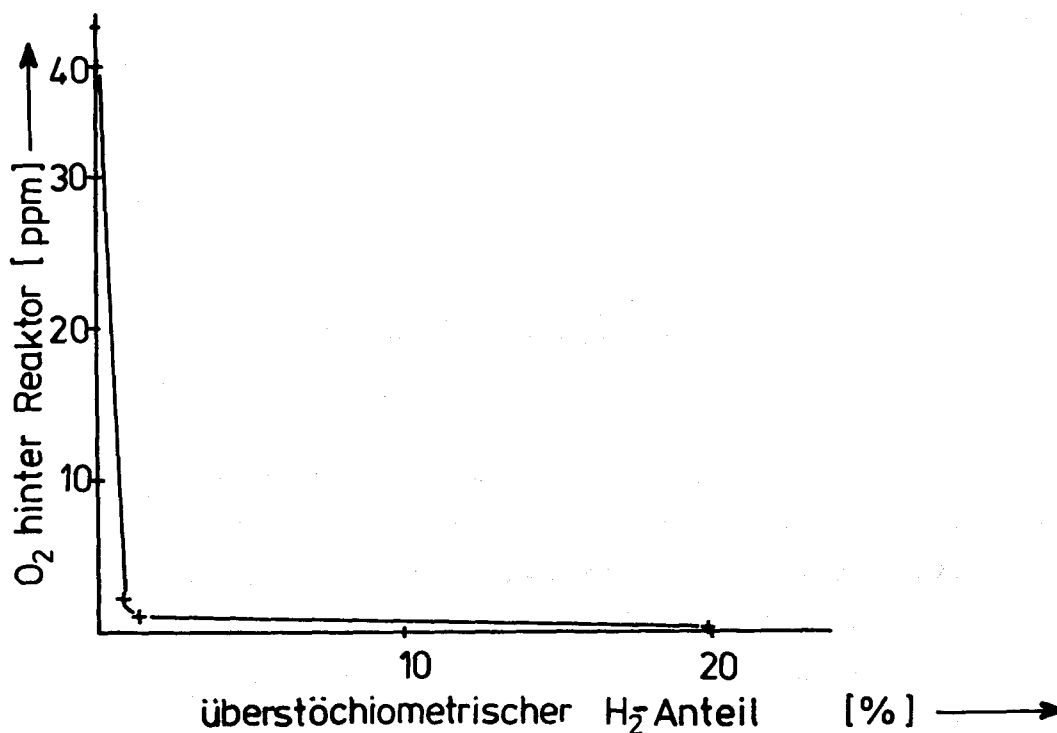


Bild 33: H_2 - O_2 -Rekombination im Quarzrohr bei unterschiedlichem H_2 -Überschuß

Ergebnis: Es konnte keine Reaktion im Gasstrom beobachtet werden.

Durch Beladen des Quarzrohres mit einigen Metallstückchen (Werkstoff-Nr. 1.4571) fand sofort eine Reaktion zwischen dem Stickstoffmonoxid und dem Wasserstoff im Stickstoffstrom statt. Der Ablauf einer NO - H_2 -Reaktion ist folglich nur mit dem Auftreten einer NO -Dissoziation möglich. Aus dem Vergleich der NO - H_2 -Reaktion im Metallrohr (Kapitel 6.5.2) und im Quarzrohr kann man folgern, daß bei einer Reaktormitteltemperatur von $740^\circ C$ und den vorhandenen Volumenströmen eine NO -Dissoziation nur unter dem katalysierenden Einfluß der Metallwand erfolgt.

6.7.3 Die O_2 - NO_x - H_2 -Reaktion im stickstoffdurchströmten Quarzrohr

Wie in den Kapiteln 6.7.1 und 6.7.2 erläutert, wurde eine vollständige Rekombination von O_2 mit H_2 im Quarzrohr festgestellt; hingegen konnte keine Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Wasserstoff erreicht werden.

Der folgende Versuch wurde deshalb mit dem Ziel durchgeführt, die Auswirkungen von Stickstoffmonoxid auf die O_2 - H_2 -Rekombination im stickstoffdurchströmten Quarzrohr zu ermitteln. Die Reaktormitteltemperatur wurde konstant auf $720^\circ C$ gehalten, der Stickstoffstrom betrug 600 l/h, der O_2 -Anteil 1 Vol-%, bezogen auf den Stickstoffstrom, und der H_2 -Überschuß bei vollständiger H_2 - O_2 -Rekombination 0,33 Vol-% im Gasstrom hinter dem Reaktor. Die NO -Zugabe wurde zwischen 0 ppm und 1200 ppm mehrmals geändert.

Ergebnis: Durch das Zumischen von NO in den Gasstrom vor dem Reaktor, konnte dessen Einfluß auf die H_2 - O_2 -Reaktion im Quarzrohr beobachtet werden. Es ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem zugemischten NO -Anteil im Gasstrom und dem nicht-rekombinierten Sauerstoff (Bild 34), wobei das im Gasstrom vorhandene NO_x auch nicht mit dem H_2 reagierte. Die H_2 - O_2 -Reaktion ist in der Gasphase eine Kettenreaktion (siehe Kapitel 5). Durch das Auftreten von NO_x im Reaktor wurde diese Kettenreaktion gestoppt. Eine vollständige Umsetzung von O_2 war also wegen des häufigen Kettenabbruchs und der dadurch benötigten neuen Startreaktion bei Anwesenheit von NO_x und den gegebenen Verweilzeiten der Gase im Reaktor nicht möglich.

Eine Studie des Kernforschungszentrums Karlsruhe /76/ mit einem thermischen Rekombinator ergab für eine Temperatur von $1100^\circ C$ eine gleichzeitige Umsetzung von NO_x und O_2 mit H_2 . Dies muß zu den bisher beschriebenen Versuchen kein Widerspruch sein, weil in der Studie keine Angaben über die Geometrie des Reaktors, die Art der Beheizung des Reaktors und die Wahl des Reaktormaterials angegeben sind. Eine vergleichende Bewertung ist daher

nicht möglich.

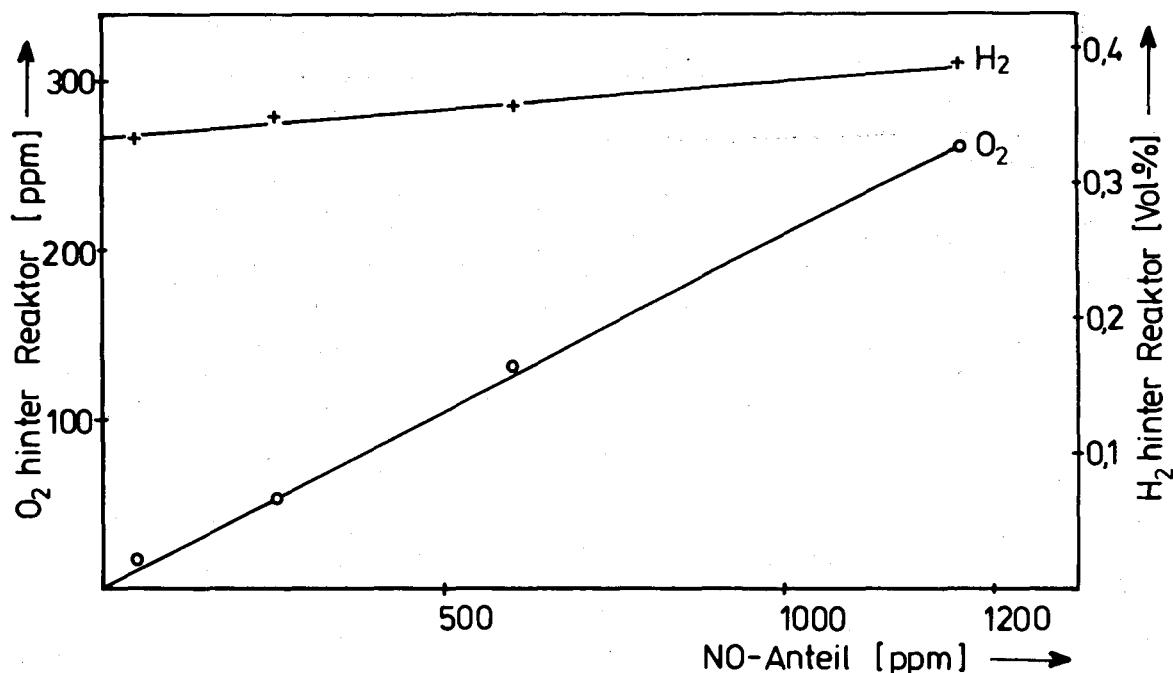


Bild 34: Nichtrekombinierter O_2 -Anteil durch zugemischtes NO bei $720^\circ C$

6.7.4 Die O_2 - NO_x - NH_3 -Reaktion im stickstoffdurchströmten Quarzrohr

In dieser Versuchsserie wurde der Zerfall von NH_3 in einer N_2 -Atmosphäre, die O_2 - NH_3 - und die O_2 - NO_x - NH_3 -Reaktion im stickstoffdurchströmten Quarzrohr untersucht. Tabelle 14 gibt die einzelnen Versuchsserien wieder.

Der Stickstoffstrom betrug bei jeder Meßreihe 600 l/h und die Reaktormitteltemperatur war konstant $730^\circ C$.

Ergebnisse: Der Zerfall von NH_3 und die Reduktion von O_2 und NO_x mit NH_3 im Quarzrohr fand praktisch nicht statt. Statt dessen wird deutlich, daß Oberflächeneinflüsse die Reaktion mit NH_3 und den Zerfall von NH_3 in einer N_2 -Atmosphäre im Metallreaktor auslösen. Dieser katalytische Einfluß ist eindeutig.

\dot{V}_{N_2} (l/h)	\dot{V}_{NH_3} (l/h)	\dot{V}_{NO} (l/h)	\dot{V}_{O_2} (l/h)	Reaktormitteltemperatur (°C)
600	1,5	—	—	730
600	3,0	—	—	730
600	3,0	—	3,00	730
600	5,5	—	6,00	730
600	4,0	0,48	3,00	730
600	7,0	0,48	6,00	730

Tabelle 14: Versuchsserie zur thermischen Rekombination von NO_x und O_2 mit NH_3 im Quarzrohr

Nach dem Einbringen von Metallstückchen in das Quarzrohr (Werkstoff-Nr. 1.4571) konnten Umsetzungen, wie in den Kapiteln 6.6 und 6.5.2 beschrieben, wieder nachgewiesen werden.

6.8 Der Einfluß von Jod auf die thermische Rekombination

6.8.1 Theorie zum Jodeinfluß

Den Einfluß von Jod auf den Ablauf der Reaktion von O_2 und NO_x mit H_2 im Metallreaktor und den Ablauf der Reaktion von O_2 mit H_2 im Quarzrohr auf die Umsetzung dieser Gase soll im folgenden geklärt werden.

Die zweiatomigen Jodmoleküle dissoziieren bei der angegebenen Reaktormitteltemperatur von $730^\circ C \pm 20^\circ C$ zu ca. 3 % in Atome /66/.



Das so aktivierte Jod, das als Radikal im Gasstrom vorliegt, bildet mit den Wasserstoffmolekülen Jodwasserstoff



Bei den im Reaktor herrschenden Temperaturen ist der gebildete Jodwasserstoff instabil und es treten folgende Rückreaktionen auf /60/:



Es werden somit im Gasstrom vorhandene H-Atome zu H_2 -Molekülen rekombiniert, wodurch gleichzeitig Jod-Atome entstehen (XXIX). Der ebenfalls mögliche Fall (XXX), daß Jodatome auf Wasserstoffmoleküle treffen, ist bei den eingesetzten Mengenverhältnissen von H_2 zu J_2 im Gasstrom äußerst gering und wird deshalb kaum stattfinden.

Die für eine O_2 - H_2 -Rekombination notwendige Kettenreaktion wird durch Jodatome immer wieder unterbrochen und muß daher stets neu gestartet werden. Die Folge ist, daß durch die Zudosierung von Jod die Geschwindigkeit der Knallgasreaktion verringert wird. Bei kurzen Verweilzeiten der Gase im Reaktor ist eine vollständige Rekombination daher nicht mehr möglich.

6.8.2 Die NO_x - O_2 - H_2 -Rekombination im Metallrohr bei der Anwesenheit von Jod

In dieser Versuchsserie wurde der Reaktor über vier Arbeitstage ($\approx 4 \times 8$ Stunden) betrieben. Während der Versuchsphase wurde der Reaktor mit dem Stickstoffstrom von 600 l/h bei der Reaktormitteltemperatur von 740°C betrieben. Die dem Gasstrom vor dem Reaktor zugemischten Wasserstoff-, Sauerstoff-, Stickstoffmonoxid- und Jodanteile sind dem Bild 35 zu entnehmen. Der NH_3 -, H_2 -, O_2 - und NO_x -Anteil im Gasstrom hinter dem Reaktor kann ebenfalls dem Bild 35 entnommen werden. Während der Versuchsphase wurde die Wasserstoff- und Jodzugabe mehrmals geändert. Zwischen den Versuchsperioden durchströmte ein Stickstoffstrom von 600 l/h den auf 150°C abgekühlten Reaktor.

Ergebnis: Die Ammoniak-Anteile im Gasstrom hinter dem Reaktor lassen noch einmal den Zusammenhang zwischen H_2 -Überschuß und

NH_3 -Bildung erkennen. Sobald der H_2 -Überschuß vor dem Reaktor im Gasstrom verändert wurde, änderte sich auch der NH_3 -Anteil im Gasstrom hinter dem Reaktor. Je höher der H_2 -Überschuß wurde, um so höher stieg der NH_3 -Anteil und umgekehrt.

Spuren von Jod bis 25 ppm hatten keinen Einfluß auf die Reaktion von NO_x und O_2 mit H_2 . Bei diesen Jodmengen wurde im Versuchszeitraum die katalytische Wirkung der Oberfläche des Metallrohres nicht beeinträchtigt. Größere Jodmengen im Gasstrom (> 25 ppm) vergifteten die katalytisch wirksamen Zentren des Metallrohrreaktors. Zwei Ursachen, die gleichzeitig auftraten, führten zu einem steilen Anstieg der O_2 - und NO_x -Anteile im Gasstrom hinter dem Reaktor. Durch die teilweise Vergiftung der katalytischen Zentren des Wandmaterials mit Jod wurde die NO_x - H_2 -Reaktion rückläufig. Das nun im Gasstrom vorhandene NO_x wirkte, wie auch das Jod, hemmend auf die O_2 - H_2 -Reaktion. Nach einer solchen Vergiftung erholte sich der Reaktor, wenn kein weiteres Jod in den Gasstrom gelangte, wieder. Die Erholungsphase konnte durch ein Ausspülen des Reaktors mit einem N_2 - H_2 -Gemisch von 98 Vol-% N_2 und 2 Vol-% H_2 bei 740°C erheblich verkürzt werden (Bild 36).

6.8.3 Die O_2 - H_2 -Rekombination im Quarzrohr bei Anwesenheit von Jod

Bei diesem Versuch wurden 600 l/h Stickstoff durch den Reaktor geleitet. Der O_2 -Anteil im Gasstrom vor dem Reaktor betrug 0,5 Vol-% und der H_2 -Anteil im Gasstrom bei vollständiger Rekombination 0,5 Vol-%. Die Reaktormitteltemperatur wurde konstant auf 740°C gehalten. Die Jodzugabe betrug 140, 450 und 1000 ppm.

Ergebnis: Der O_2 -Anteil im Gasstrom hinter dem Reaktor stieg sofort an. Der Meßbereich von 1000 ppm O_2 im Gasstrom hinter dem Reaktor wurde überschritten. Eine Rekombination konnte deshalb nicht nachgewiesen werden. Abschließend kann festgehalten werden, daß die für eine H_2 - O_2 -Reaktion notwendige Kettenreaktion nicht oder nicht im ausreichenden Maße stattfand (Kapitel 5, Kapitel 6.8.1).

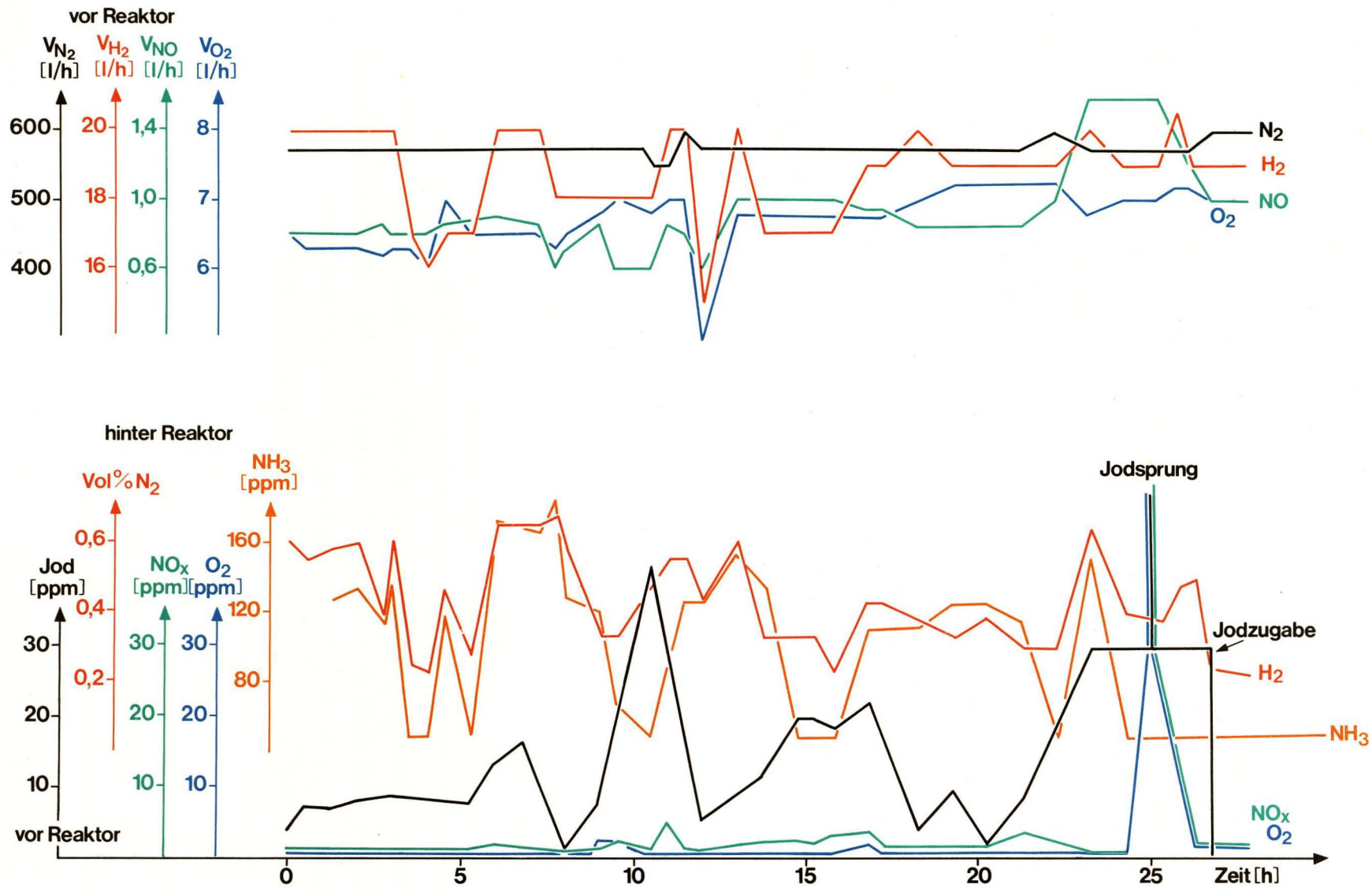


Bild 35: Langzeitverlauf eines O_2 -, NO_x -, J_2 - und H_2 -Gemisches im Metallrohr

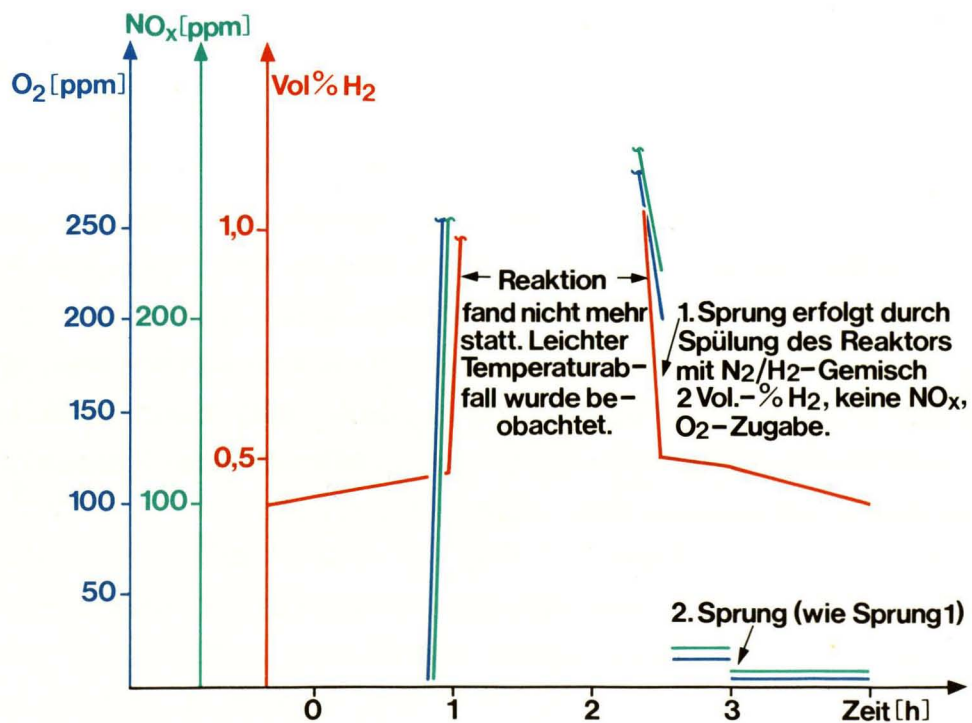
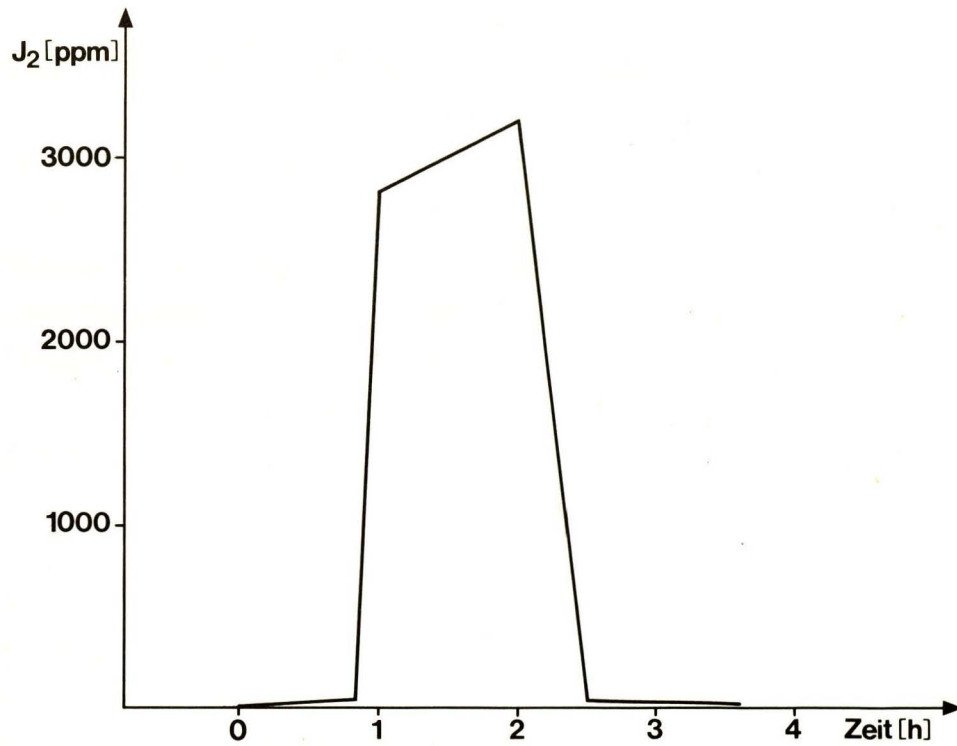


Bild 36: Vergiftung des Reaktors mit Jod und O_2 -, NO_x -, H_2 -Anteil hinter Reaktor

7. Das technische Konzept eines thermischen Rekombinators

Thermische Rekombinatoren sind in der Kerntechnik nicht unbekannt. Solche Geräte sind von den Firmen Rockwell-International /61/ und Westinghouse /62/ entwickelt und erprobt worden. Sie finden ihren Einsatz bisher nur zum Abbau des in Störfallsituationen erzeugten Radiolysewasserstoffs im Reaktorsicherheitsbehälter von Kernkraftwerken. Dabei muß mit dem Rekombinator der Wasserstoff nur soweit entfernt werden, daß keine Explosionsgefahr mehr gegeben ist. Zur Oxidation des H_2 wird Luft eingesetzt, wodurch ein hoher Überschuß an O_2 zur Verfügung steht.

Die Möglichkeit, den thermischen Rekombinator zur O_2 -Abtrennung und darüber hinaus auch gleichzeitig zur NO_x -Abtrennung in die Auflöserabgasstrecke einzusetzen, erscheint zweckmäßig. In der Abgasstrecke einer Wiederaufarbeitungsanlage werden andere Anforderungen an den thermischen Rekombinator gestellt als bei dem oben erwähnten Einsatzzweck. So muß der O_2 - und NO_x -Anteil im Gasstrom hinter dem Reaktor kleiner als 1 ppm sein und der Überschuß des verwendeten Reduktionsmittels sollte so gering wie möglich gehalten werden.

Damit jede Explosion bei der Sauerstoffabtrennung ausgeschlossen werden kann, wird das Abgas in einen N_2 -Kreislauf eingespeist, wodurch das Auflöserabgas verdünnt wird (Bild 37). Der Sauerstoffanteil darf nicht über 4,9 Vol-% betragen (Kapitel 4.2.2). Der Reaktor wird in diesem Verdünnungskreislauf betrieben. Im Reaktor werden dann O_2 und NO_x durch H_2 bzw. NH_3 thermisch zu Wasser und Stickstoff rekombiniert. Das entstandene Wasser wird im anschließenden Wärmetauscher auskondensiert.

Der Rest des Gases verläßt den Stickstoffkreislauf und wird der weiteren Behandlung unterworfen (Bild 11).

Das Konzept eines thermisch betriebenen Rekombinators ist in Bild 38, auf der Grundlage der Meßergebnisse aus Kapitel 6, dargestellt. Der Reaktor wird mit einem Heizgas auf Reaktions-

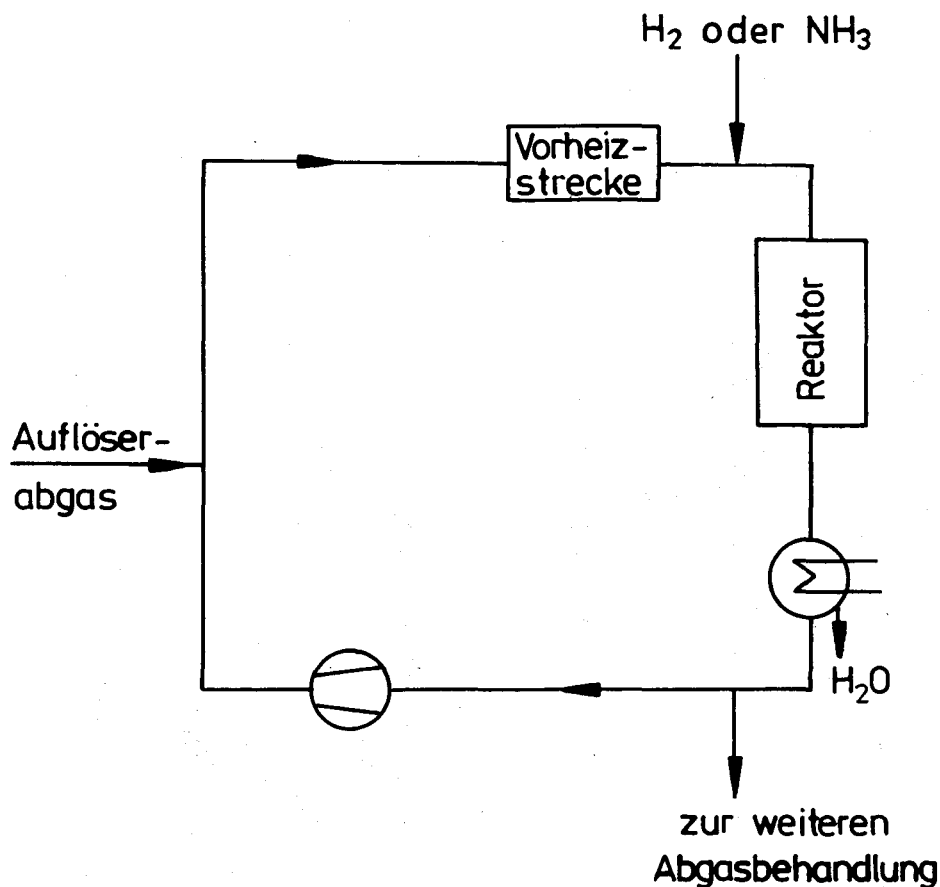


Bild 37: Verdünnungskreislauf in der Auflöserabgasstrecke

temperatur gebracht. Der für den Transport des Heizgases notwendige Heizkreislauf besteht aus einer unter dem Reaktor angebrachten gut zugänglichen Heizung, einem über dem Reaktor angebrachten Wärmetauscher und zwei Ventilen. Die im Wärmetauscher anfallende Wärme wird zur Aufheizung des verdünnten Auflöserabgases verwendet. Die Ventile ermöglichen eine Trennung des Reaktors vom Heizkreislauf. Anstelle eines störanfälligen Umwälzgebläses erfolgt hier die Umwälzung des Gases nach dem Prinzip des Wärmehebers. Das bedeutet, daß die treibende Kraft, welche das Gas in Fluß hält, die Ausnutzung des Gasdichteunterschieds zwischen dem Kühler und der Heizung ist.

Als Heizgas ist Xenon oder Argon vorgesehen. Beide Gase sind chemisch inert, eine Komponente des Auflöserabgases, und zeichnen sich durch hohe Dichteunterschiede als Antriebsmittel für den Naturumlauf aus. Der Dichteunterschied ist maßgeblich für die gesamte Bauhöhe des Reaktorheizkreislaufs. Der Betriebsdruck des verdünnten Auflöserabgases beträgt 1 bar, der des Heizgases 1,1 bar. Tritt ein Leck im Kühler oder Reaktor auf,

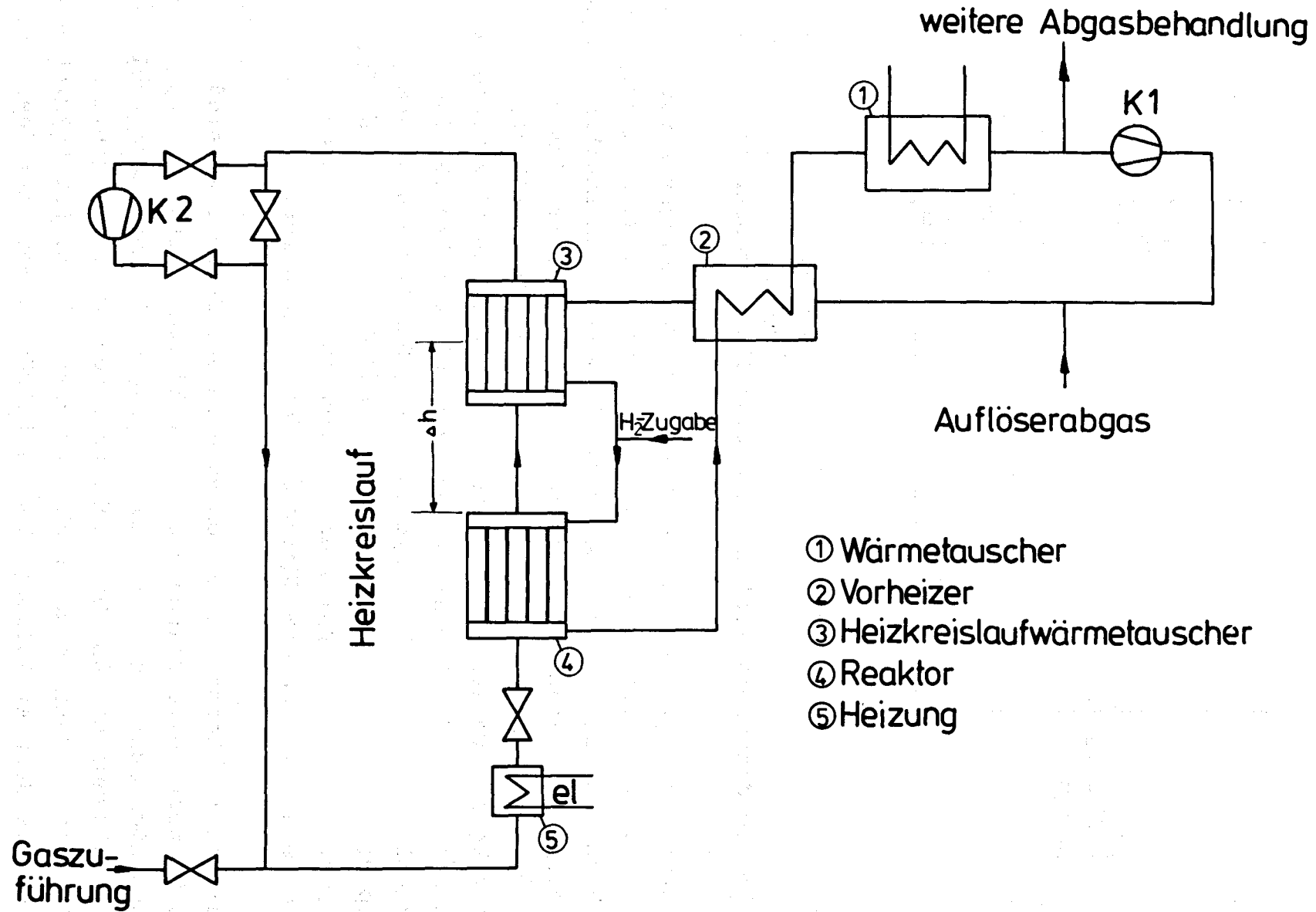


Bild 38: Schaltung eines thermischen Rekombinators mit Naturumlaufheizung

so führt die Druckabsenkung im Heizgas zur Schließung der Ventile. Argon bzw. Xenon, das durch ein Leck aus dem Heizgaskreislauf in den Verdünnungskreislauf gelangt, stellt dort nur eine geringfügige Veränderung der Verhältnisse der Einzelkomponenten untereinander dar und führt somit zu keinem unlösbar neuen Problem.

Durch eine im Bypass geschaltete Pumpe wird der Heizgaskreislauf in Bewegung gesetzt.

Im folgenden wird eine überschlägige Berechnung des Aufheizkreislaufes durchgeführt. Zur Vereinfachung der Rechnung wurde für den gesamten Kreislauf, außer Reaktor, ein N_2 -Volumenstrom angenommen. Reaktionen, die möglicherweise in der Vorheizstrecke stattfinden, werden hier ausgeschlossen. Die Rekombination von O_2 und NO_x soll mit H_2 erfolgen und nur im Reaktor berücksichtigt werden. Die Auflöserabgasmengen sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Das Prinzip des Wärmehebers ist im Bild 39 dargestellt und besteht aus Heizung, Kühlung und Drossel. Die Drossel repräsentiert den Strömungswiderstand des Fluids im Kreislauf. Wärmeübergänge sind nur im Kühler und der Heizung vorgesehen. Der Rest des Kreislaufs ist adiabat.

Das Gleichgewicht im Heizkreislauf stellt sich ein, wenn die Summe der Einzelwiderstände gleich der wirksamen Druckhöhe ist /63/.

$$\Delta p = \Sigma W + \Sigma \left(l \cdot \frac{d}{2} \right) = \Delta h \cdot g \cdot (\rho_{\text{Kühler}} - \rho_{\text{Heizung}}) \quad (19)$$

Durch die Auflösung von 560 BE/h gelangen 176 l/h Sauerstoff und 13,1 l/h Stickoxid in das Abgas. Damit der O_2 -Anteil im Reaktor nicht über 1 Vol-% ansteigt, wird ein im Abgassystem befindlicher Verdünnungskreislauf mit $17,5 \text{ m}^3/\text{h} \approx 21,88 \text{ l/h}$ Stickstoff im Umlauf betrieben. Das verdünnte Auflöserabgas gelangt nach der ersten Vorwärmung mit 350°C in den Kühler des Heizgasstromes und wird hier auf 750°C aufgeheizt. Der Kühler

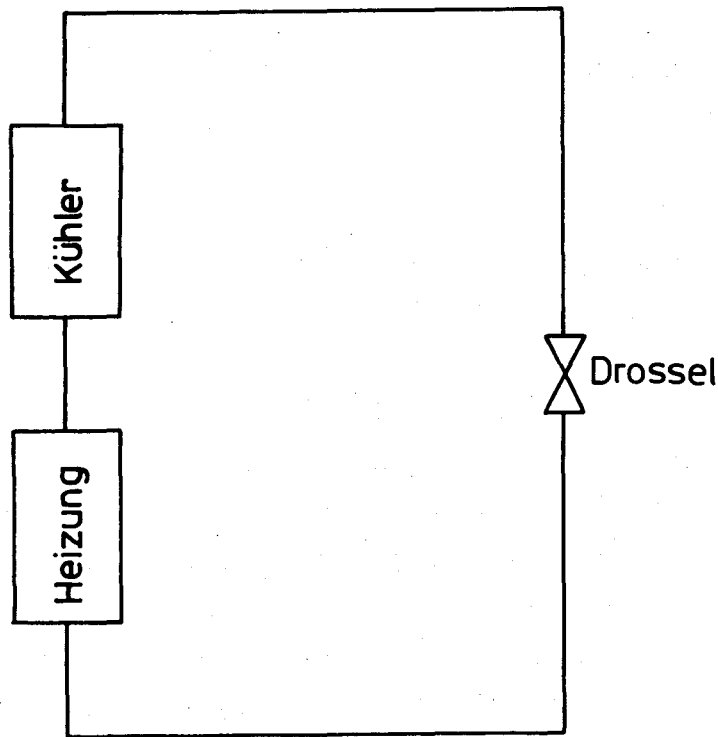


Bild 39: Prinzip des Wärmehebers

ist als Mehrbündelgradrohr-Wärmetauscher ausgebildet, damit die Strömungsverluste des Heizgases möglichst gering bleiben. In der Mitte des Kühlers befindet sich ein Ausdehnungsglied, das die unterschiedliche Ausdehnung von Rohrbündel und Gehäuse, verursacht durch unterschiedliche Temperaturen, ausgleicht (Bild 40). Als Stoffbezugstemperatur wird im Kühler ein mittlerer Wert verwendet.

$$\theta_{\text{Stoff}} = \frac{\theta_{\text{ein}} + \theta_{\text{aus}}}{2} \quad (9)$$

Die erforderliche Wärmeleistung im Kühler, um den Stickstoffstrom von 350°C auf 750°C aufzuheizen ist gegeben durch:

$$\dot{Q}_{N_2} = \dot{m}_{N_2} \cdot c_p \cdot \Delta\theta \quad (10)$$

Die vom Heizgas (Xenon bzw. Argon), das durch die Innenrohre des Wärmetauschers strömt, abgegebene Heizleistung errechnet

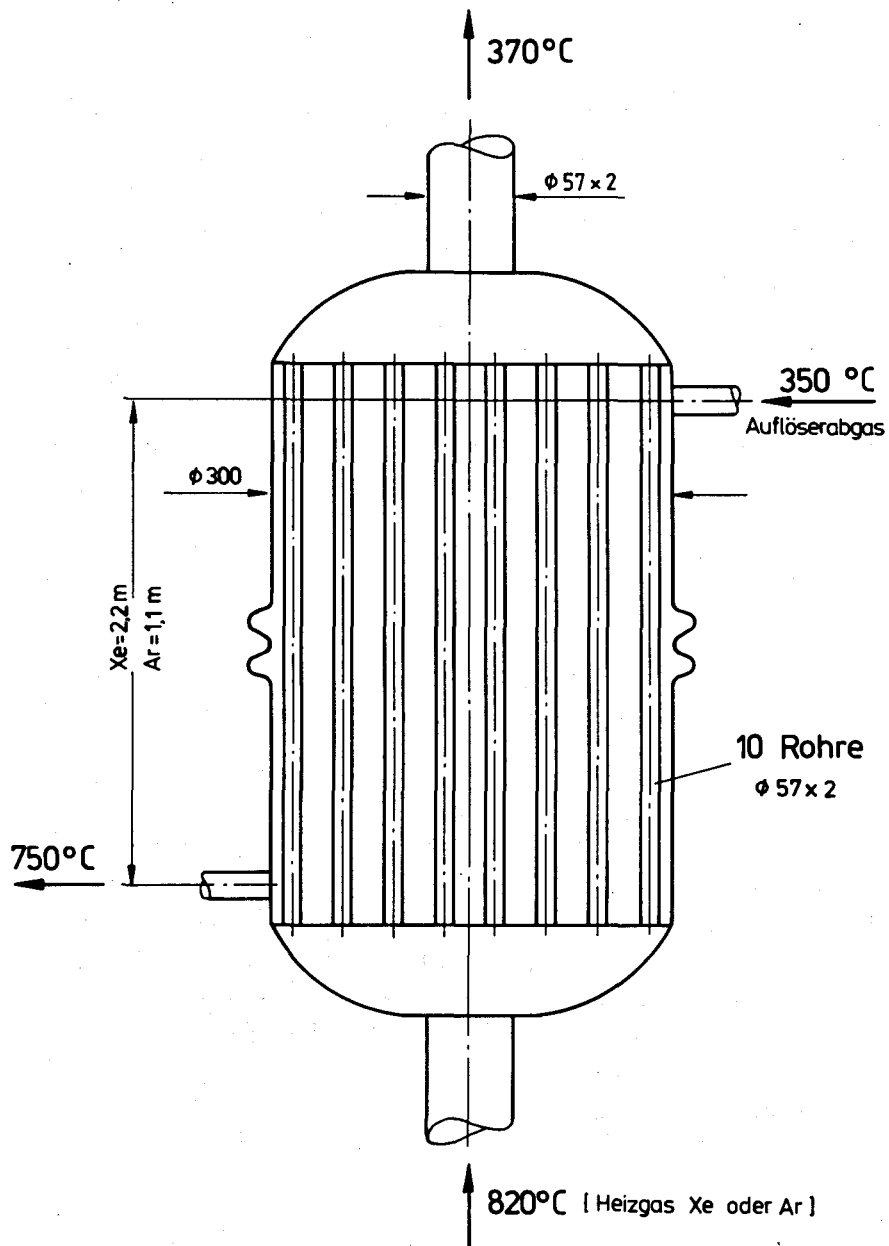


Bild 40: Kühler des Aufheizgases

sich zu:

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{\text{Heizgas}} &= -A \cdot \rho \cdot w \cdot c_p \cdot \Delta\theta \\ &= z \cdot d^2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \rho \cdot w \cdot c_p \cdot \Delta\theta\end{aligned}$$

Die Länge des Kühlers errechnet sich:

$$l = \frac{\dot{Q}_{N_2} \cdot \left(\frac{1}{\alpha_{N_2} \cdot r_{ia}} \right) + \frac{1}{\alpha_{Heiz} \cdot r_i} + \frac{1}{r} \cdot \ln \frac{r_{ia}}{r_i}}{2 \cdot \pi \cdot z \cdot \Delta t_m} \quad (20)$$

wobei Δt_m die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz ist.
Sie wird wie folgt berechnet:

$$\Delta t_m = \frac{\theta_{Heiz} - \Delta \theta_{N_2}}{\ln \frac{\theta_{Heiz}}{\Delta \theta_{N_2}}} \quad (21)$$

Die Reynolds-Zahlen der Gasströme errechnen sich aus:

$$Re = \frac{d_{hy} \cdot \rho \cdot w}{\eta} \quad (12)$$

Für Heizgas gilt $d_{hy} = d$.

$$\text{Für Stickstoff gilt } d_{hy} = \frac{D^2 - z \cdot d^2}{D + z \cdot d} \quad (22)$$

Nach Dubbel /65/ gilt für laminare Strömung im Rohr für Abkühlung (Xenon bzw. Argon):

$$Nu = 3,65 + \frac{0,0668 \cdot Pe \cdot \frac{d}{l}}{1 + 0,045 \cdot (Pe \cdot \frac{d}{l})^{2/3}} \quad (13)$$

und für Aufheizung (N_2 -Strom) /73/:

$$Nu = 4,36 \quad (23)$$

wobei die Pe-Zahl wie folgt errechnet wird:

$$Pe = \frac{w \cdot d \cdot \rho \cdot c_p}{\lambda} \quad (14)$$

Die Wärmeübergangszahl ergibt sich nach Gleichung (15). Die Wandtemperatur auf der vom Heizgas im Kühler durchströmten Seite beträgt:

$$\theta_{Heiz} = \theta_{Mittel\ Heiz} - \frac{k}{\alpha_{Heiz}} \cdot \Delta t_m \quad (24)$$

mit

$$k \approx \frac{\alpha_{\text{Heiz}} \cdot \alpha_{\text{N}_2}}{\alpha_{\text{Heiz}} + \alpha_{\text{N}_2}} \quad (25)$$

Die Wandtemperatur auf der vom verdünnten Auflöserabgas durchströmten Seite beträgt:

$$\theta_{\text{N}_2} = \theta_{\text{Mittel N}_2} + \frac{k}{\alpha_{\text{N}_2}} \cdot \Delta t_m \quad (26)$$

Im Reaktor findet ausschließlich der Reaktionsumsatz statt. Die freiwerdende Reaktionswärme führt zur Aufheizung des verdünnten Auflöserabgases. Bei einer Geschwindigkeit des verdünnten Abgases von 700 l/h (20°C, 1 bar) pro Reaktionsrohr und einem Verdünnungsvolumenstrom von 17,5 m³/h (20°C, 1 bar) muß der Reaktor mit 25 Reaktionsrohren 57 x 2 bestückt sein.

Die Länge der Reaktionsrohre beträgt 1,2 m (Bild 41).

Die Beheizung des Kreislaufs erfolgt mit einer elektrischen Heizung unterhalb des Reaktors.

Als Werkstoff für Reaktor, Heizungsraum und Kühler wird ein Thermaxstahl mit der Werkstoff-Nr. 1.4828 verwendet. Die Druckverluste im Aufheizkreislauf setzen sich wie folgt zusammen:

$$\Delta p_{\text{Leitung}} = \frac{64}{\text{Re}} \cdot \frac{L}{d} \cdot \rho \cdot \frac{w^2}{2} \quad (27)$$

$$\Delta p_{\text{Kühler}} = \frac{64}{\text{Re}} \cdot \frac{L}{d} \cdot \rho \cdot \frac{w^2}{2} \quad (28)$$

$$\Delta p_{\text{Ventile}} = \xi_V \cdot \frac{\rho \cdot w^2}{2} \quad \xi_V = 2,8 \quad (29)$$

$$\Delta p_{\text{Reaktor}} = 1,5 \cdot \left(\frac{64}{\text{Re}} + 1 \right) \cdot \left(1 + \frac{D_i}{l} \right) \cdot \frac{w^2}{2} \quad /71/ \quad (30)$$

Die Zahlenwerte über die Druckverluste können nur als Anhaltspunkte gelten, da die Vielzahl der Firmenerzeugnisse stark voneinander abweichen.

Die notwendige Höhendifferenz zwischen Kühlermitte und Reaktor-

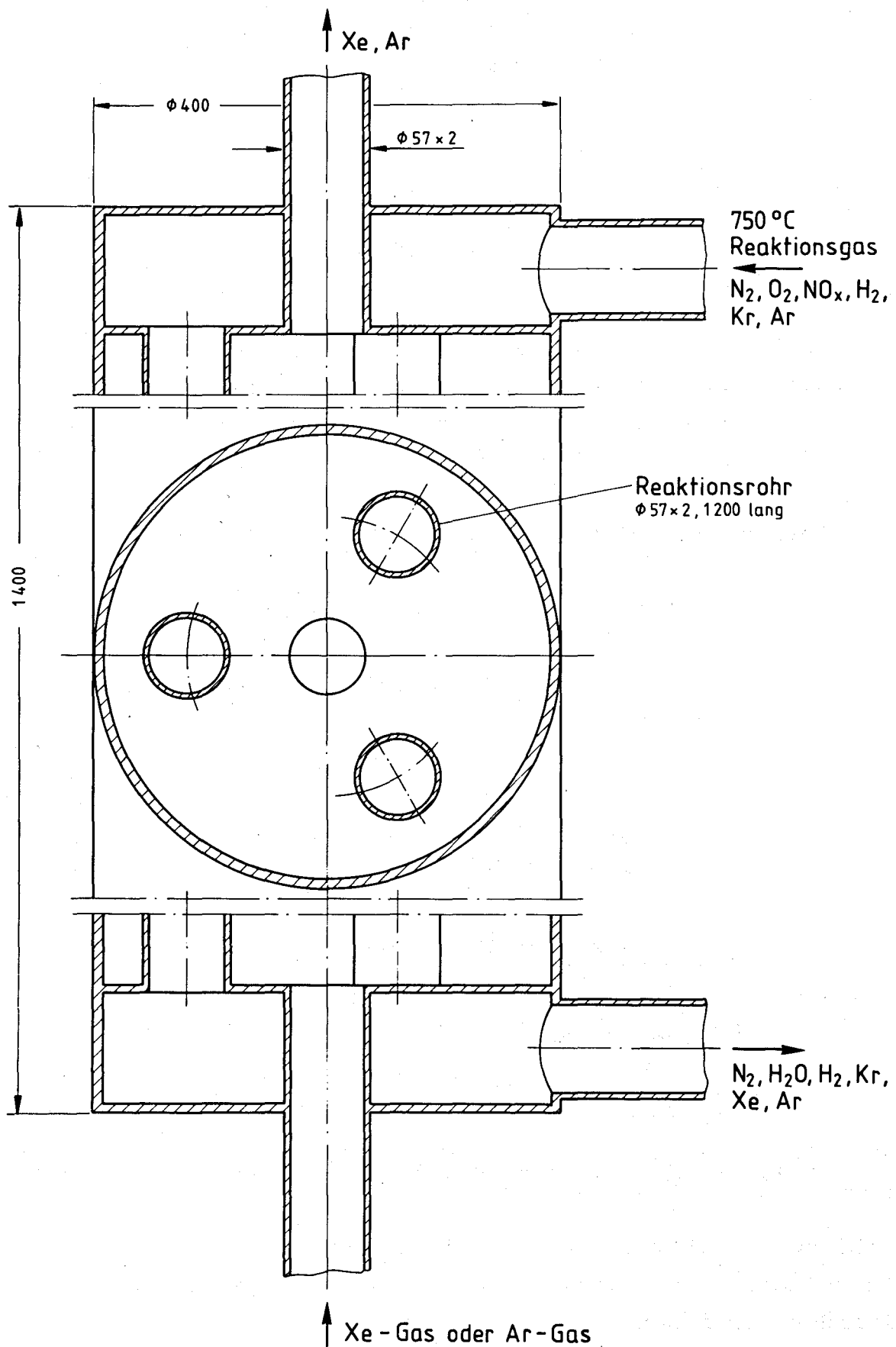


Bild 41: Thermischer Reaktor des Kreislaufs

ausgang errechnet sich wie folgt:

$$\Delta h = \frac{\Delta p}{g \cdot (-\rho_{\text{Heiz}} + \rho_{\text{Kühl}})}$$

Aus Tabelle 15 können die Daten für einen Xenon bzw. Argon-Heizkreislauf entnommen werden. Bei Verwendung von Argon kann

Größen	Stickstoff	Xenon	Stickstoff	Argon
Kühler				
		Innenrohr		Innenrohr
$\vartheta_{\text{Stoff}} (^{\circ}\text{C})$	550	595	550	595
λ (10^{-4} W/mK)	570	138	570	380
ρ (kg/m^3)	0,41	2,02	0,41	0,62
c_p (kJ/kg K)	1,11	0,159	1,11	0,53
η (10^{-7} Ns/m ²)	380	560	380	470
D (m)	0,3	—	0,3	—
d (mm)	—	57 x 2	—	57 x 2
z	1	10	1	10
$\vartheta_{\text{ein}} (^{\circ}\text{C})$	350	820	350	820
$\vartheta_{\text{aus}} (^{\circ}\text{C})$	750	370	750	370
Q_{zu} (kW)	2,7	—	2,7	—
Q_{ab} (kW)	—	-2,7	—	-2,7
d_{hy} (m)	0,07	0,053	0,07	0,053
w (m/s)	0,33	0,85	0,33	0,83
Re	—	1625	—	580
Pe	—	1050	—	380
Nu	4,36	4,90	4,36	4,6
α (W/m ² K)	3,55	1,27	3,55	3,28
Δt_m ($^{\circ}\text{C}$)	425	425	425	425
$l_{\text{Kühler}}$ (m)	2,17	2,17	1,11	1,11
k (W/m ² K)	0,94	0,94	1,7	1,7
$\vartheta_{\text{Oberf.}} (^{\circ}\text{C})$	660	280	754	375
Δp (N/m ²)	—	1,2	—	0,5
P_{Gas} (bar)	1,0	1,1	1,0	1,1
Reaktor				
	Innenrohr		Innenrohr	
l (m)	1,2	1,2	1,2	1,2
t ($^{\circ}\text{C}$)	750	820	750	820
d_i (mm)	57 x 2	—	57 x 2	—
Re	—	940	—	310
z	25	1	25	1
w (m/s)	—	0,85	—	0,83
V_{Rohr} (l/h)	700	—	700	—
η (10^{-7} Ns/m ²)	—	620	—	550
D (m)	—	0,4	—	0,4
d_{hy} (m)	—	0,043	—	0,043
Δp (N/m ²)	—	0,95	—	0,31
ρ_{820} (kg/m^3)	—	1,59	—	0,48
Leitungen + Ventile + Heizung				
l (m)	—	14,5	—	14,5
Δp (N/m ²)	—	8,7	—	6,1
d (mm)	—	57 x 2	—	57 x 2
ρ_{370} (kg/m^3)	—	2,7	—	0,82
Höhendifferenz, Kühler-Reaktor				
Δh (m)	2,1	2,1	4,6	4,6

Tabelle 15: Daten des Heizkreislaufes

der Kühler etwa um die Hälfte kleiner gebaut werden als bei der Verwendung von Xenon, weil die spezifische Wärmekapazität von Argon höher ist als von Xenon. Die Bauhöhe zwischen Kühler und Reaktor beträgt für einen Xenonheizkreislauf auf Grund seines hohen Dichteunterschieds 2,1 m und für den Argonkreislauf 4,6 m.

8. Die O_2 - und NO_x -Reduktion mit H_2 an einem Katalysator

8.1 Die Wahl des Katalysators

Im Kapitel 6 wurde die thermische Reduktion von NO_x und O_2 mit H_2 bzw. NH_3 ausführlich untersucht. In diesem Abschnitt wird die katalytische Reaktion von O_2 und NO_x mit H_2 in einer katalytischen O_2 - NO_x -Abtrennungsanlage getestet. Aus einer Reihe von Vorversuchen mit den Katalysatoren

- KCO-S9 der Kali-Chemie, Hannover,
- G-43 der Girdler Südchemie, München,
- Ru-Katalysator O.3 Nr. 5110-28097 der Firma Doduco, Sinsheim,

konnte der Ru-Katalysator als besonders geeignet ermittelt werden /67/. Als einziger Katalysator erfüllte er für Temperaturen $\geq 400^\circ C$ die Forderung, O_2 und NO_x bis unter 1 ppm zu entfernen bei gleichzeitiger Vermeidung der NH_3 -Bildung.

8.2 Die O_2 - NO_x -Abtrennungsanlage

Die O_2 - NO_x -Abtrennungsanlage /67/ besteht aus einem Stickstoffkreislauf mit 2 CuO-Betten und 2 Molekularsiebbetten (Bild 42). Kernstück der Anlage ist der N_2 -Kreislauf mit der im Rohrsystem befindlichen Heizung, dem Katalysatorbett, dem Kühler und dem Kreislaufgebläse. Der nichtregelbare Kreislaufdurchsatz beträgt

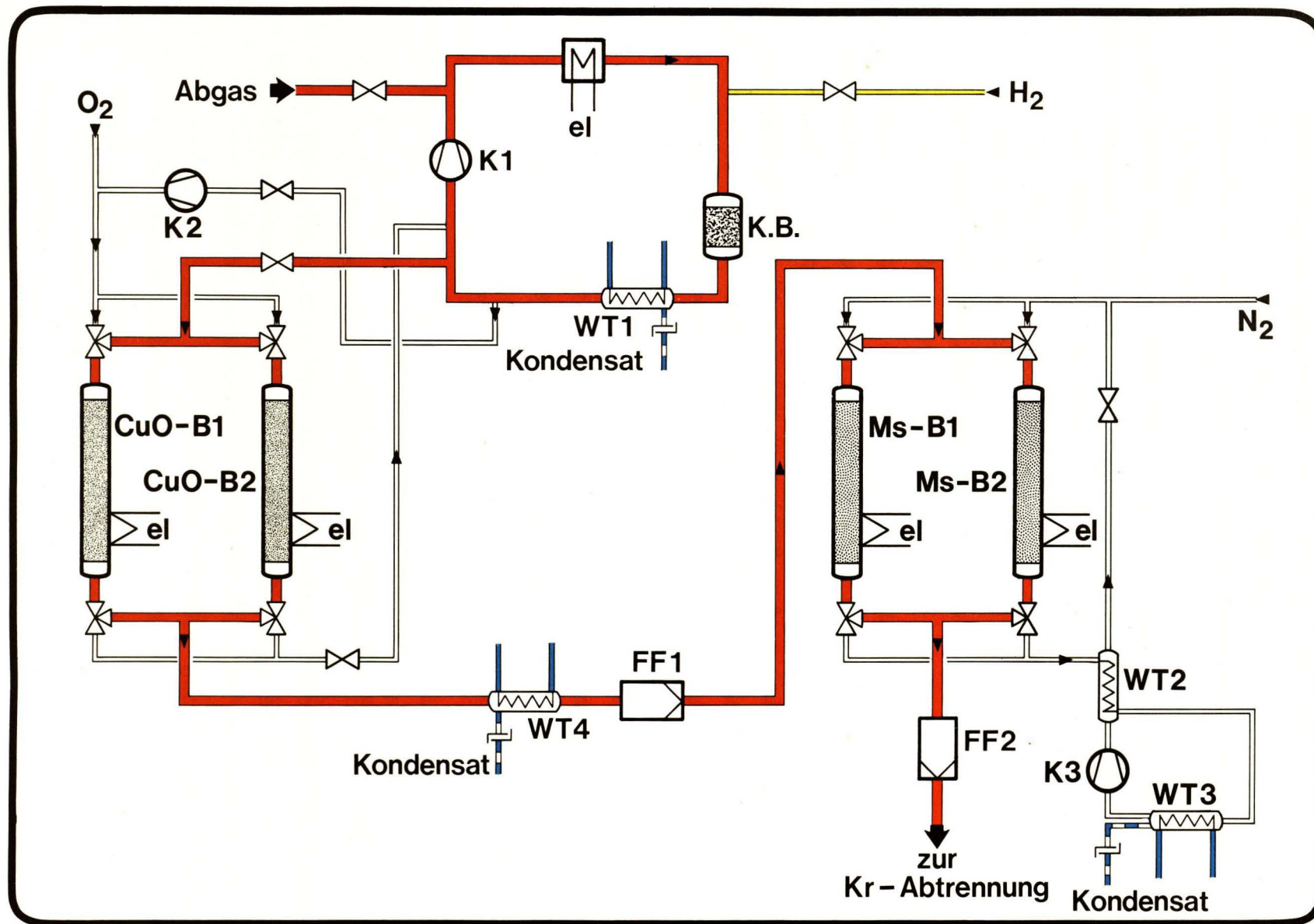


Abb. 42: Fließbild der O_2/NO_x -Abtrennung aus /67/

50 m³/h und kann mittels der 7,5 kW-Heizung auf 330°C aufgeheizt werden. Das Katalysatorbett (K.B.) ist ein Zylinder von 250 mm Durchmesser und 400 mm Höhe. Die Katalysatorschütthöhe im Katalysatorbett beträgt 125 mm. Die Temperaturen im Zylinder werden mit zwei Fe-Konstanten-Thermoelementen, die in Schutzrohren untergebracht sind, gemessen. Das erste Thermoelement befindet sich 10 mm über der Katalysatorschüttung, das zweite 50 mm unterhalb des ersten Thermoelements in der Katalysatorschüttung. Hinter dem Katalysatorbett wurde der Gasstrom im Wärmetauscher WT 1 bis auf 20°C abgekühlt, wobei das bei der Reaktion entstandene Wasser größtenteils auskondensierte und aufgefangen wurde. Die Gaszugabe erfolgte auf der Druckseite und die Gasentnahme auf der Saugseite des Kreislaufgebläses K 1. Der Wasserstoff wurde bei Raumtemperatur in den Kreislauf zwischen Gasheizung und Reaktor eingespeist. Vor der Gasheizung wurde der im N₂-Gasstrom befindliche O₂- und NO_x-Anteil kontinuierlich gemessen. Hinter dem Kühler wurde der überschüssige Wasserstoffanteil, der Rest-NO_x- und der Rest-O₂-Anteil kontinuierlich und der gebildete Ammoniakanteil diskontinuierlich gemessen. Die Analysen erfolgten mit den Geräten bzw. Methoden wie in Kapitel 6.3 angegeben. Der Rohrleitungsdurchmesser betrug 57 mm und die Wandstärke 2 mm. Die Anlagenkomponenten waren aus dem Werkstoff mit der Nr. 1.4541 gefertigt.

Die CuO-Betten und die Molekularsiebbetten wurden nicht betrieben.

8.2.1 Das Regelsystem der Kreislaufanlage

Die Regelung der Sauerstoffabtrennungsanlage ist in Bild 43 dargestellt. Mit Hilfe des Schwebekörperdurchflußmessers FIR 2 wird der Volumenstrom im Hauptkreislauf gemessen und als elektr. Signal auf einen Rechner gegeben. Der vor dem Katalysator im N₂-Gaskreislauf befindliche Sauerstoffanteil wird vor der Heizung gemessen und ebenfalls als elektr. Signal demselben Rechner zugeführt. Aus diesen beiden Eingangssignalen wird die vor der Heizung befindliche absolute Sauerstoffmenge im Kreislauf errechnet. Damit stets das richtige Sauerstoff-Wasserstoff-Gemisch vorliegt, muß das Wasserstoffventil H 1

entsprechend der Sauerstoffmenge nachziehen. Hierzu dient der Verhältnisregler. Als Führungsgröße wird in den Regler die absolute Sauerstoffmenge als Signal variabel vorgegeben. Als Istwert gilt der H_2 -Durchsatz durch den Schwebekörperdurchflußmesser mit elektr. Ausgang FIR 3. Der Verhältnisregler sorgt dann dafür, daß die Wasserstoffmenge gleich dem 2,2fachen der Sauerstoffmenge entspricht. Veränderte Sauerstoffmengen im N_2 -Gasstrom haben eine Änderung der Führungsgröße des Verhältnisreglers zur Folge. Die Regelgröße Wasserstoff wird dann dem neuen Sollwert mit H 1 angepaßt.

Diese ursprünglich vorgesehene Regelung ist so nicht zum Einsatz gekommen, weil zu lange Totzeiten in der O_2 -Analyse und Instabilitäten bei der H_2 -Durchflußmessung aus Zeitmangel nicht behoben werden konnten.

In dem aufgebauten Kreislauf konnte deshalb nur noch eine Regelung auf der Basis Grundlast und Regellast verwirklicht werden. Die Luftmenge, die Stickoxidmenge und die errechnete überstöchiometrische Wasserstoffmenge gelangten durch handgesteuerte Ventile in den Kreislaufstrom (Bild 44). Damit der gewünschte H_2 -Überschuß hinter dem Kühler im Gasstrom konstant blieb, mußten Störgrößen synchron ausgeglichen werden. Der infrage kommende Sollwert- H_2 -Überschuß wurde im kontinuierlich arbeitenden Regler Contric der Firma Hartmann und Braun, Frankfurt, mit dem Ist- H_2 -Überschuß verglichen. War der Soll-Ist-Vergleich ohne Ausgleich, so steuerte der Regler das Ventil H 6 an, über das 0 - 50 l/h Luft zusätzlich in den Kreislauf vor dem Reaktor gelangen konnten. Daß trotz der Grundlast-Regellast-Regelung der Kreislauf schwer regelbar blieb, ist leicht einzusehen. Der Regellastanteil an der Regelung war so gering, daß durch Störungen von mehr als 50 l/h Luft oder/und 100 l/h Wasserstoff in der Gasversorgung die Regelmöglichkeit schon verloren ging.

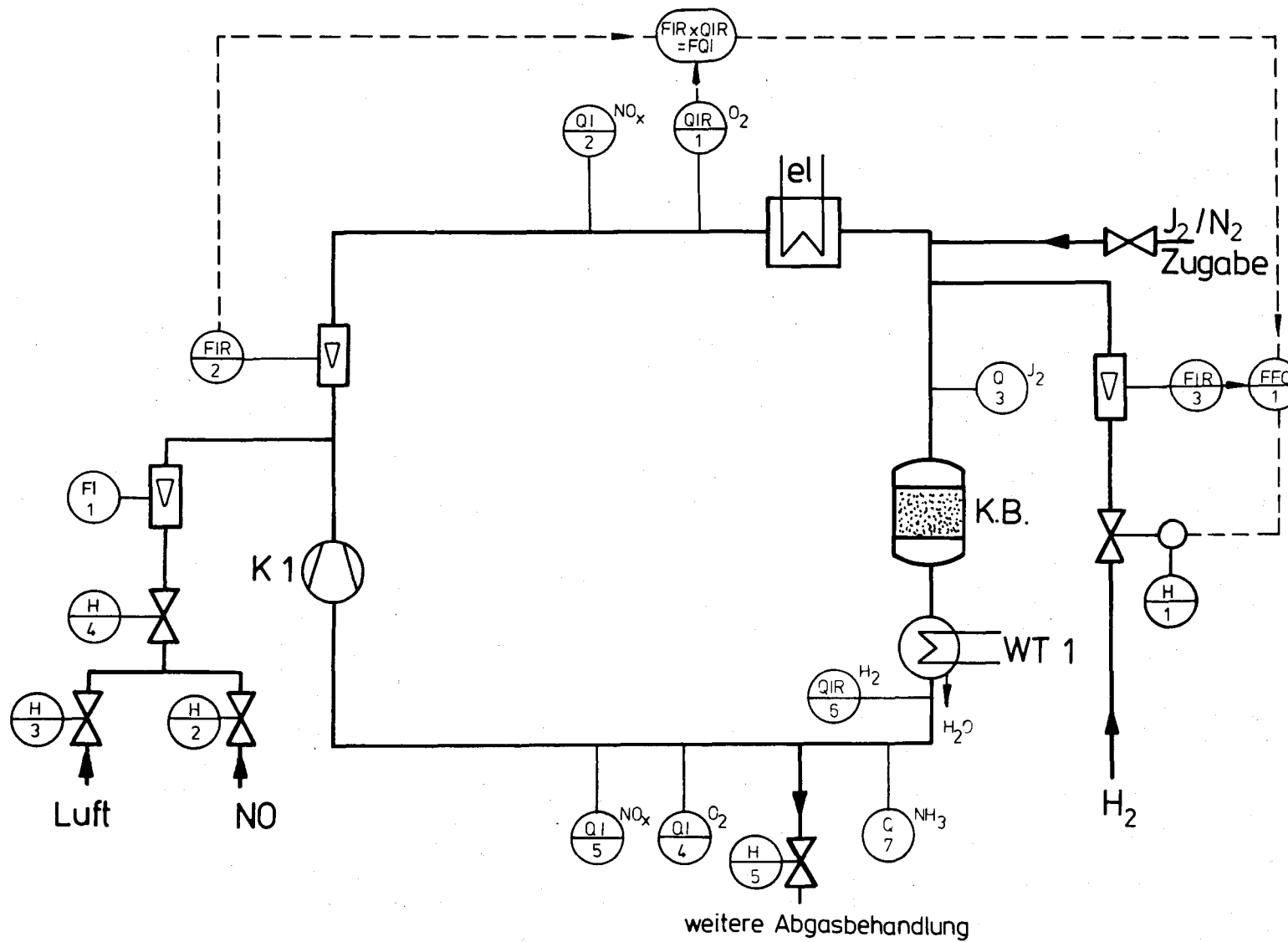


Bild 43: Vorhandene Regelung der O_2 -Abtrennungsanlage

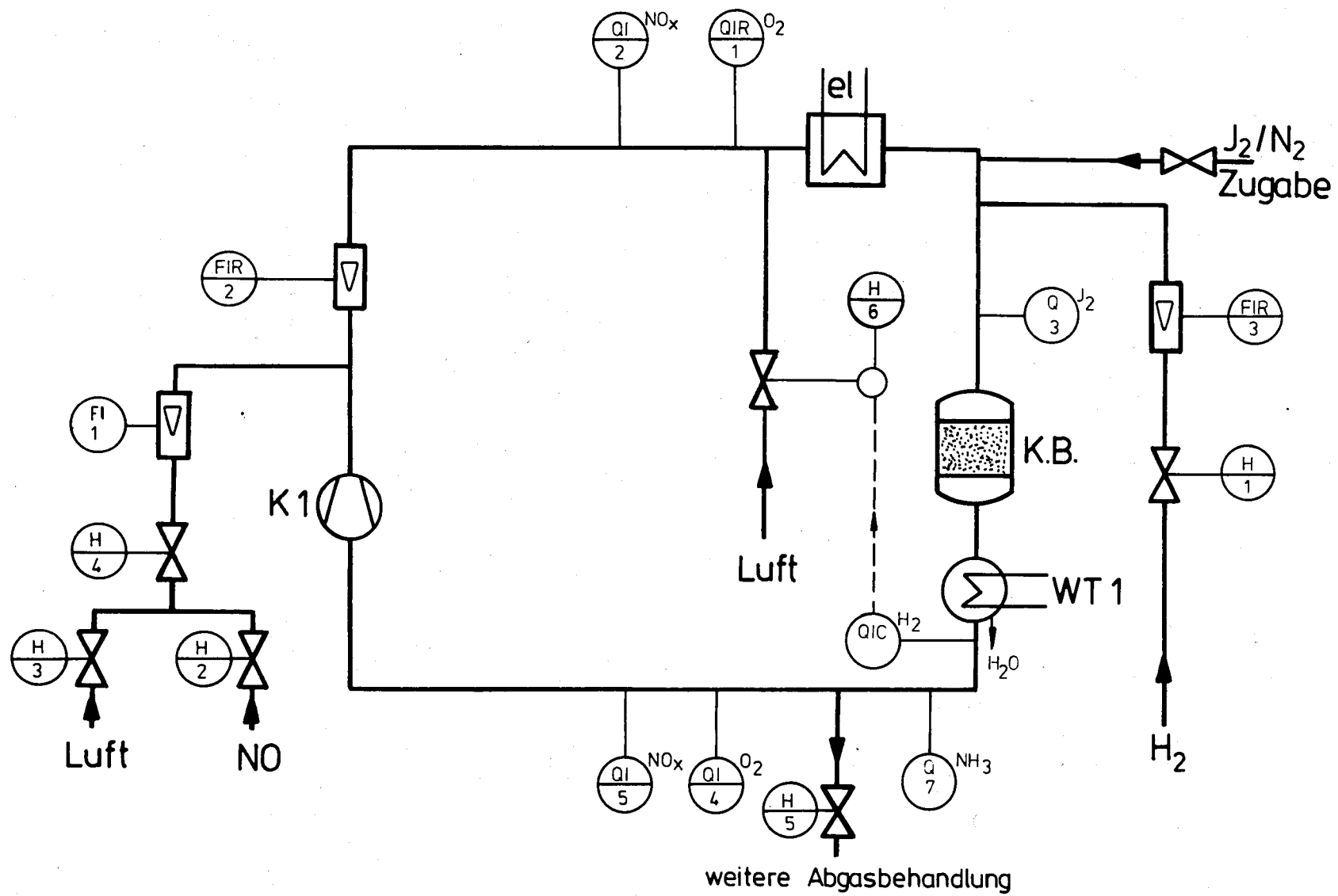


Bild 44: Betriebene Regelung des Verdünnungskreislaufs

8.2.2 Die Sicherheitsschaltung der Kreislaufanlage

Eine Explosionsgefahr in dem N_2 -Kreislauf könnte auftreten, wenn unkontrollierte Luft- und Wasserstoffmengen in den Kreislauf gelangen. Eine Voraussetzung dafür ist der einzelne bzw. gleichzeitige Ausfall der Steuerluft von 2,5 bar für die Ventile, die Stromversorgung der Anlage, der Ausfall des Kreislaufgebläses, der Ausfall des O_2 -Analysators und der Ausfall des H_2 -Analysators. Das Sicherheitssystem des N_2 -Kreislaufes, es ist Bild 45 zu entnehmen, ist für derartige Störfälle ausgelegt.

Im Falle eines Stromausfalls schließen die Magnetventile MV 1, MV 2 und MV 11 die Steuerluftzufuhr, oder/und durch Ausfall der Steuerluft von 2,5 bar gehen die pneumatischen Ventile PRV 1, d. h. NO- und Luftzugabe, EPAV 10, d. h. Wasserstoffzugabe und EPAV 9, d. h. Regelluftzugabe, in ihre Grundstellung, wodurch keine weiteren Gasmengen mehr in den Kreislauf gelangen. Der Volumenstrom im Kreislauf, durch das Gebläse K 1 verursacht, wurde mit FIR 2 gemessen und schaltete über ein Relais den Stromkreis für das Magnetventil MV 1. Bei Überschreiten der maximalen O_2 -Konzentration, z. B. durch Ausfall der Wasserstoffzugabe, bzw. bei Unterschreiten der minimalen O_2 -Konzentration, z. B. durch Ausfall der Luftzugabe, erfolgte unmittelbar eine Öffnung des Stromkreises für das Magnetventil MV 1. In der Anfahrphase konnte dieser O_2 -Minimal-Maximal-Grenzwertgeber durch einen manuell betätigten Schalter überbrückt werden. Durch diese Verknüpfung war eine unmittelbare Einflußnahme auf die pneumatischen Ventile möglich. Bei Ausfall einer Komponente bzw. der Hilfsenergie für die Komponenten und das Magnetventil gingen sowohl das Magnetventil als auch die pneumatischen Ventile in ihre Schließstellung. Sämtliche Gaszugabe für den N_2 -Kreislauf war damit gestoppt.

Bei Überschreiten eines statischen Druckes von 0,2 bar, z. B. durch Verstopfung von PRV 2, wurde der Stromkreis von MV 2 geöffnet und dadurch die Steuerluft für PRV 1 unterbrochen. PRV 1 ging in die Grundstellung. Die NO- und Luftzugabe war nicht mehr

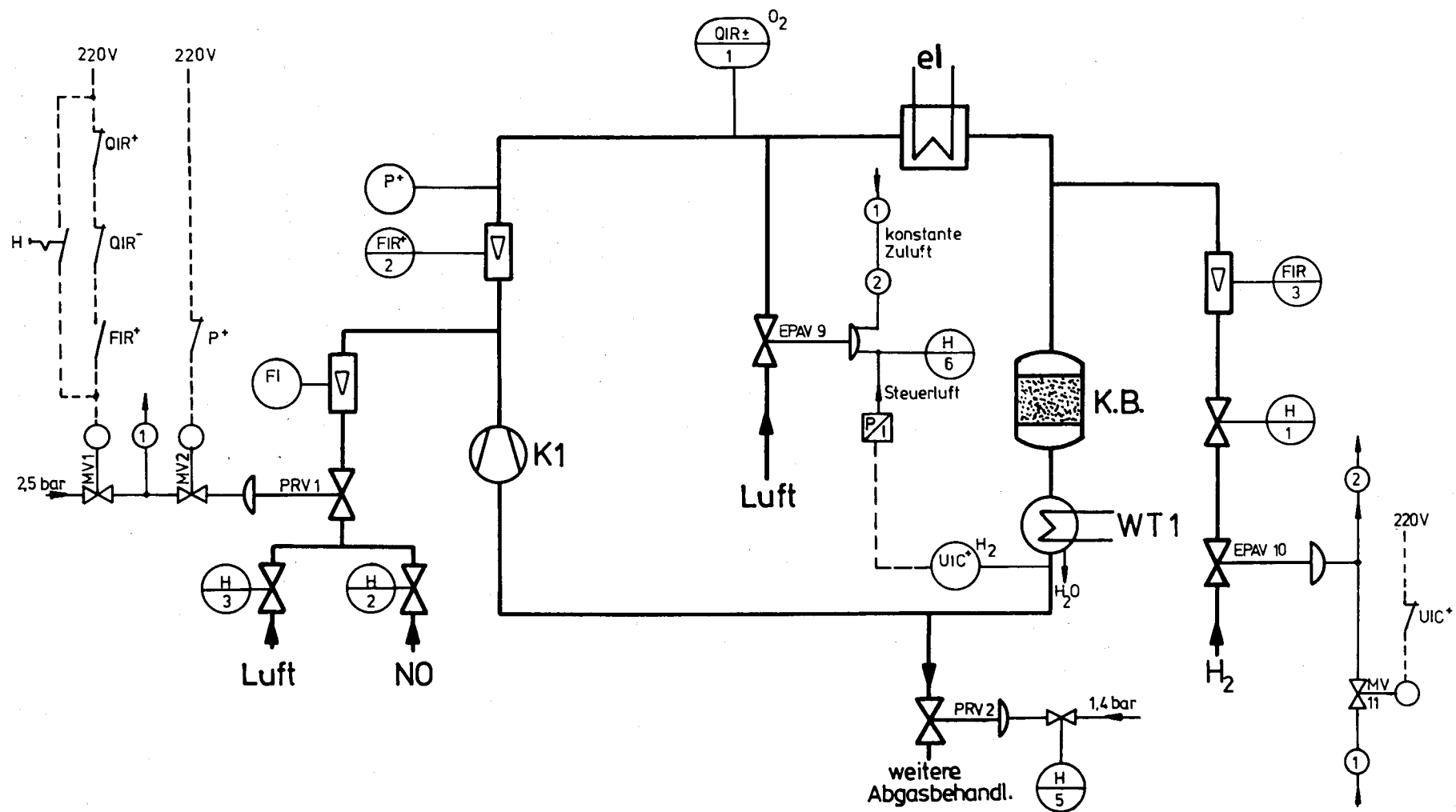


Bild 45: Notabschaltsystem der N₂-Kreislaufanlage

möglich. Auf die H_2 -Zugabe und die Regelluftzugabe hatte das durch Überdruck bedingte Schließen von PRV 1 keinen Einfluß, so daß die H_2 -Zugabe und die Regelluftzugabe weiter erfolgte. Durch den Anstieg des H_2 -Anteils im Kreislauf über 2 Vol-% hinter dem Kühler schaltete der H_2 -Grenzwertschalter. Der Stromkreis für das Magnetventil MV 11 öffnete sich, und das Magnetventil schloß. Die Steuerluft zu EPAV 9 und EPAV 10 wurde unterbrochen, und die pneumatischen Ventile schlossen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich im Kreislauf aufgrund der Sicherheitseinrichtungen kein explosionsfähiges Gemisch bilden konnte.

8.3 Versuchsprogramm in der Kreislaufanlage

8.3.1 Anfahren der Anlage

Nach Inbetriebnahme der Kühlwasserversorgung für den Wärmetauscher erfolgte das Einschalten des Kreislaufgebläses und der Gasheizung. Sobald mit der Heizung die gewünschte Gas-temperatur und Reaktortemperatur erreicht war, wurde vorsichtig Wasserstoff in den sauerstoffhaltigen Kreislauf geleitet. Durch die Reaktion am Katalysator wurde der vorhandene Luftsauerstoff abgebaut bis zum Schluß nur noch eine wasserdampfhaltige N_2 -Atmosphäre übrig blieb. Die Anlage war nun betriebsbereit.

Nun konnten die für die einzelnen Versuche bestimmten Gasmengen in die Anlage geleitet werden. Mittels des Gasaustrittsventils PRV 2 wurde ein Systemüberdruck zwischen 0,05 bar und 0,1 bar eingestellt. Dieser Druck war notwendig, damit die Analysatoren ohne Fremdgeräte ausreichend mit Gas versorgt werden konnten.

Der Anfahrvorgang der Kreislaufanlage dauerte 1,5 h.

8.3.2 Die H_2 - O_2 - NO_x -Reaktion am Katalysator

Die Versuchsserie ist in Tabelle 16 angegeben. Als veränderliche Parameter wurden die Luftmenge von $2,0 \text{ m}^3/\text{h}$ und $3,8 \text{ m}^3/\text{h}$, die

Stickoxidgehalt zwischen 17,5 l/h und 150 l/h, der H_2 -Überschuß zwischen 0,4 Vol-% und 0,75 Vol-% im N_2 -Gasstrom hinter dem Reaktor und eine Gastemperatur vor Reaktor zwischen 245°C und 305°C gewählt. Der Kreislaufvolumenstrom konnte aufgrund der Anlagenauslegung nicht verändert werden.

Ergebnisse: Die Versuchsdauer betrug in der Regel 4 h. Während der Versuchsphase stellt sich ein Überdruck von 0,07 bar bis 0,1 bar ein. Durch diesen Überdruck wurden die Analysengeräte ausreichend mit Gas versorgt. Je nach H_2 - O_2 - NO_x -Gasmenge und je nach der Gastemperatur vor dem Katalysator stieg die Temperatur bei Einsetzen der H_2 - O_2 - NO_x -Reaktion bis zu 600°C in der oberen Katalysatorschicht an. Diese Temperaturspitze wurde schon in Laborversuchen beobachtet /68/. Es stellte sich im Gleichgewichtszustand dann die in Tabelle 16 angegebene Katalysatortemperatur zwischen 380°C und 420°C ein. Die Temperaturschwankungen sind ein Resultat der im Katalysator wechselnden aktiven Zonen.

Ein NH_3 -Anteil im Gasstrom hinter dem Reaktor konnte trotz unterschiedlicher O_2 -, NO_x - und H_2 -Anteile im Gasstrom vor dem Reaktor nicht nachgewiesen werden. Eine fast vollständige Reduktion von NO_x mit einem Anteil von 1 ppm und O_2 mit einem Anteil von kleiner als 5 ppm im Gasstrom hinter dem Reaktor erfolgte außer bei den Versuchen 3 und 7 sofort bei der Reaktortemperatur von 400°C. Der überstöchiometrische H_2 -Anteil war dann größer als 20 %. Bei den Versuchen 3 und 7 wurden 10 - 25 ppm NO_x und 50 - 100 ppm O_2 im Gasstrom nachgewiesen. Der H_2 -Überschuß, bezogen auf den stöchiometrischen H_2 -Bedarf, betrug hier etwa 12 %. In der Kreislaufanlage konnte eine vollständige Reduktion von O_2 und NO_x ohne NH_3 -Bildung nur bei einem überstöchiometrischen H_2 -Angebot von etwa 20 % erreicht werden und liegt damit etwa doppelt so hoch wie bei den Laborversuchen /67,68/.

Ver- such Nr.	Luft- zu- gabe (m³/h)	NO-Zu- gabe (l/h)	Anteil im Kreis- lauf vor Reaktor		Volumen- strom (m³/h)	Gastempe- ratur vor Reaktor (°C)	Kataly- sator- temperatur (°C)	Anteil im Kreislauf hinter Reaktor				überstö- chiome- trischer H ₂ -Über- schuß (%)	Kreis- lauf- druck (bar)
			r _{O₂} ^I (Vol- %)	r _{NO} ^I (ppm)				r _{NO_x} ^{II} (ppm)	r _{O₂} ^{II} (ppm)	r _{NH₃} ^{II} (ppm)	r _{H₂} ^{II} (Vol- %)		
1	1,9	17,5	0,8	350	50	305	380-420	< 1	1- 5	< 50	0,4	24,0	0,085
2	2,0	52,5	0,8	1050	50	305	380-420	< 1	1- 5	< 50	0,7	37,0	0,100
3	3,8	32,0	1,6	640	50	245	380-400	10-25	50-100	< 50	0,4	12,1	0,070
4	3,8	32,5	1,6	650	50	245	400-420	< 1	10- 15	< 50	0,75	22,6	0,080
5	2,0	30,0	0,84	600	50	300	380-420	< 1	1- 5	< 50	0,4	22,2	0,090
6	2,0	150,0	0,8	3000	50	305	410-420	< 1	1- 5	< 50	0,75	32,9	0,080
7	3,8	60,0	1,6	1200	50	250	400-420	10-25	50-100	< 50	0,4	11,6	0,075
8	3,8	50,0	1,6	1000	50	255	420-430	< 1	1- 10	< 50	0,75	22,1	0,095

Tabelle 16: Versuche zur katalytischen Reduktion von NO_x und O₂ mit H₂ in der Kreislaufanlage

8.3.3 Die Jodvergiftung am Katalysator

Zur Beurteilung der Güte des Rutheniumkatalysators sollte die Frage geklärt werden, in wie weit geringe Spuren von Jod im Gasstrom Auswirkungen auf die Aktivität dieses Katalysators haben. Dazu wurde in den Verdünnungskreislauf zwischen Heizung und Katalysatorbett Jod eingespeist. Durch die Abzweigung eines Volumenstromes von 40 l/h vor dem Reaktor, der dann 5 Minuten durch eine Absorptionsflüssigkeit (Kapitel 6.3) perlte, konnte die absorbierte Jodmenge bestimmt und durch Rückrechnung auf den Jodanteil im Gasstrom geschlossen werden. Eine gleichzeitige Messung von Jod und NH_3 , beides erfolgte diskontinuierlich, erwies sich als außerordentlich schwierig. Da bei der Reduktion von NO_x und O_2 mit H_2 am Duducokatalysator im Rahmen der durchgeführten Versuche kein NH_3 nachgewiesen werden konnte (Kapitel 8.3.2), wurde deshalb auf die NH_3 -Bestimmung bei diesen Versuchsserien verzichtet. Es wurden, wie auch aus Tabelle 17 zu entnehmen ist, zwei Versuchsserien durchgeführt. Beide Versuchsserien unterscheiden sich, abgesehen vom Jodanteil, durch unterschiedlich angebotene Sauerstoffmengen. Der NO_x -Anteil vor dem Reaktor, die Gastemperatur und der H_2 -Anteil hinter dem Reaktor sind in etwa gleich. Durch den unterschiedlichen O_2 -Anteil der Versuchsserien 1 und 2 lagen unterschiedliche Katalysatortemperaturen vor.

Ergebnis: Wie aus Tabelle 17 hervorgeht, betrug bei Versuch 1 die Gastemperatur 315°C und bei Versuch 2 285°C mit den Katalysatortemperaturen von 470°C bzw. 600°C , die sich aus den unterschiedlichen H_2 - O_2 -Verhältnissen ergaben. Es zeigt sich, daß durch die Jodzugabe von 130 ppm im ersten Versuch die Katalysatortemperatur von 470°C innerhalb von 5 Minuten auf 300°C absank. Der O_2 - und der NO_x -Anteil im Gasstrom hinter dem Katalysator stieg stark an. Die Jodzufuhr wurde sofort gestoppt. Die Katalysatortemperatur stieg in den folgenden 22 Minuten wieder auf 440°C .

Für Versuch 2 ist in Bild 46 der Jodanteil im Gasstrom, der O_2 -Anteil im Gasstrom hinter dem Reaktor und die Katalysator-

Versuch Nr.	Luft, NO _x in der Anlage (m³/h)	Anteil im Kreis- lauf vor Reaktor		Anteil im Kreislauf hinter Reaktor			Gastempe- ratur vor Reaktor (°C)	Katalysator- temperatur (°C)	Jodanteil im Gas- strom (ppm)	Jodzeit- meßab- schnitt (min)	Versuchs- dauer unter Gleichge- wichtsbedin- gungen (min)				
		r _{NO_x} ^I (ppm)	r _{O₂} ^I (Vol- %)	r _{NO_x} ^{II} (ppm)	r _{O₂} ^{II} (ppm)	r _{H₂} ^{II} (Vol- %)									
1. Versuchsreihe															
1	2,0	600	0,84	< 1	6	0,75	315	470	68,4	5,0	15				
2	2,0	600	0,84	2	30	0,75	315	350	130,5	0	30				
3	2,0	600	0,84	7	50	0,75	315	300	130,5	4,0	35				
				25	180	0,75	315	300		0,5					
				120	600	0,75	315	300		3,0					
4	2,0	600	0,84	20	60	0,75	315	320	80,4	5,0	50				
NO _x - und J ₂ -Zugabe gestoppt															
5	2,0	—	0,84	—	60	0,75	315	340	—	—	60				
6	2,0	—	0,84	—	40	0,75	315	360	—	—	65				
7	2,0	—	0,84	—	36	0,75	315	380	—	—	70				
8	2,0	—	0,84	—	34	0,75	315	400	—	—	75				
9	2,0	—	0,84	—	29	0,75	315	420	—	—	78				
10	2,0	—	0,84	—	25	0,75	315	440	—	—	82				
2. Versuchsreihe															
1	3,8	650	1,6	10	50	0,7	285	600	—	—	0				
2	3,8	650	1,6	10	50	0,7	285	600	56,4	0	30				
3	3,8	650	1,6	20	60	0,7	285	500		1,5					
				25	68	0,7	285	440		2,5					
				25	68	0,7	285	360		4,0					
				35	100	0,7	285	320		5,0					
				30	70	0,7	285	340	5,0						
				J ₂ -Zugabe gestoppt											
				4	3,8	650	1,6	10	50	0,7	285	370	—	—	50
4	3,8	650	1,6	5	40	0,7	285	400	—	—	55				
6	3,8	650	1,6	< 1	38	0,7	285	440	—	—	60				
7	3,8	650	1,6	< 1	30	0,7	285	460	—	—	65				
8	3,8	650	1,6	< 1	30	0,7	285	480	—	—	70				
9	3,8	650	1,6	< 1	30	0,7	285	500	—	—	75				
J ₂ -Zugabe															
10	3,8	650	1,6	10	30	0,7	285	320	46,8	5,0	90				
11	3,8	650	1,6	< 1	30	0,7	285	290	—	—	135				
12	3,8	650	1,6	< 1	30	0,7	285	305	42,0	5,0	150				
13	3,8	650	1,6	< 1	30	0,7	285	320	—	—	155				
14	3,8	650	1,6	< 1	30	0,7	285	320	40,0	5,0	195				
15	3,8	650	1,6	< 1	30	0,7	285	330	37,0	5,0	255				

Tabelle 17: Jodvergiftungsversuche in der Kreislaufanlage

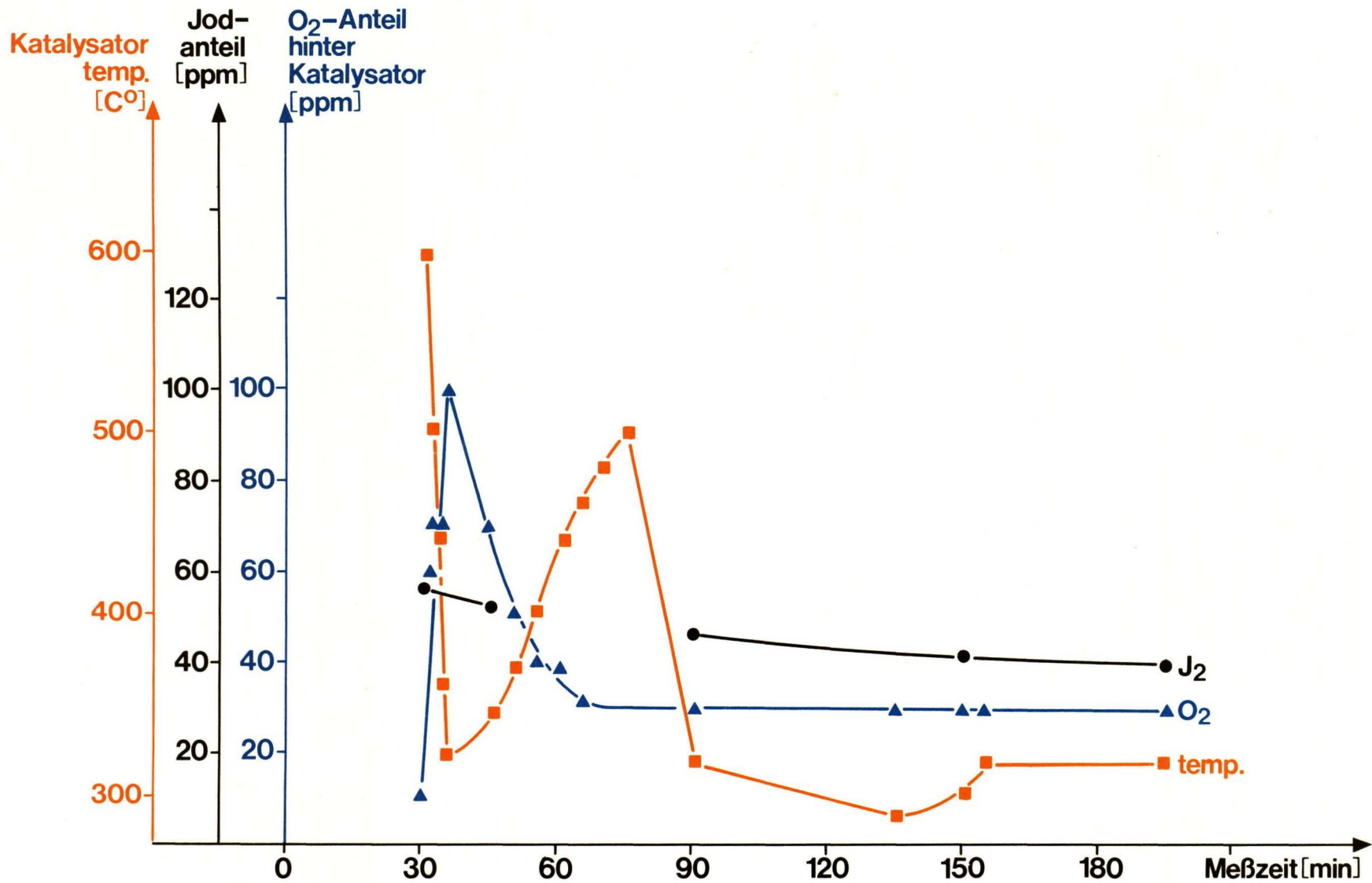


Bild 46: O₂-, J₂- und Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Zeit nach Versuchsserie 2

temperatur über die Versuchszeit aufgetragen. Sobald der jodhaltige Gasstrom den Katalysator erreichte, sank die anfängliche Katalysatortemperatur innerhalb von 5 Minuten von 600°C auf 320°C ab. Der O_2 -Anteil im Gasstrom hinter dem Katalysator stieg im gleichen Zeitraum von 10 ppm auf 100 ppm. Damit die Übersichtlichkeit des Bildes 45 nicht verloren geht, wurde der NO_x -Anteil nicht eingezeichnet. Aus Tabelle 17 geht jedoch für Versuch 2 hervor, daß der NO_x -Anteil von 1 ppm auf 35 ppm anstieg. Der Jodanteil betrug 56 ppm.

In der 45. Minute wurde die Jodzugabe unterbrochen. Die Katalysatortemperatur stieg in 30 Minuten auf 500°C . Der O_2 -Anteil im Gasstrom hinter dem Reaktor sank von 100 ppm auf 30 ppm.

Ab der 90. Versuchsminute betrug die Jodzugabe etwa 40 ppm. Der O_2 - und der NO_x -Anteil im Gasstrom hinter dem Katalysator stabilisierten sich bei 30 ppm bzw. 1 ppm. Die Katalysatortemperatur blieb, durch endotherme Zwischenprodukte verursacht (Kapitel 6.8.1), bei 320°C . Für Versuch 2 nach Tabelle 17 sank also die Katalysatortemperatur bis an die Temperaturgrenze von 300°C . Diese Temperatur benötigt man, um mit dem Doduco-Katalysator eine vollständige Rekombination in der Kreislaufanlage durchführen zu können.

Ob eine langfristige Beeinträchtigung des Katalysators durch Jod, wie in /43/ vermutet, stattfindet, konnte im Rahmen dieser Versuche nicht festgestellt werden.

Zusammenfassend kann konstatiert werden, daß in Gegenwart von geringen Spuren Jod endotherme Zwischenprodukte entstehen, durch die die Katalysatortemperatur absinkt. Bei Unterschreiten der Mindesttemperatur wird die Rekombinationsreaktion unterbrochen. Findet anschließend keine weitere Jodzugabe mehr statt, steigt die Katalysatortemperatur wieder an und die H_2 - O_2 - NO_x -Reaktion findet wieder vollständig statt.

9. Zusammenfassende Beurteilung und Vergleich von thermischer und katalytischer Rekombination

In Tabelle 18 sind einige wesentliche Beurteilungskriterien der thermischen und katalytischen Rekombination gegenübergestellt. Die Daten beruhen auf den in dieser Arbeit herausgearbeiteten Spezifikationen der beiden unterschiedlichen Systeme. Die Systeme unterscheiden sich gravierend in der notwendigen Mindesttemperatur, in der Möglichkeit außer H_2 auch NH_3 zu verwenden, in der Standzeit und in der Baugröße.

Der thermische Rekombinator benötigt eine Betriebstemperatur von $750^{\circ}C$. Es muß jedoch an dieser Stelle noch einmal erwähnt werden, daß diese hohe Temperatur des thermischen Rekombinators deshalb benötigt wird, damit das während der Rekombination gebildete NH_3 wieder zerfallen kann (Kapitel 6.5.2).

Der katalytische Rekombinator kann bei einer Temperatur von größer gleich $300^{\circ}C$ betrieben werden. Durch geringe Spuren von Jod sinkt die Katalysatortemperatur, durch die endotherme* Reaktion verursacht, auf unter $300^{\circ}C$ ab. Eine vollständige Rekombination ist dann nicht mehr vorhanden. Es sollte deshalb eine Katalysatortemperatur von $500^{\circ}C$ bis $600^{\circ}C$, bezogen auf eine jodfreie Atmosphäre, angestrebt werden. Durch geringe Spuren von Jod im Gasstrom (bis 40 ppm) sinkt die Katalysatortemperatur dann bis auf $300^{\circ}C$ ab. Diese Temperatur reicht für eine vollständige O_2 - und NO_x -Reaktion gerade noch aus.

Bei dem thermischen Rekombinator dagegen ist die O_2 -, NO_x - und H_2 -Reaktion bei Zugabe von mehr als 25 ppm Jod nicht mehr vollständig, d. h. die geforderten Werte für O_2 und NO_x kleiner als 1 ppm hinter dem Reaktor werden nicht mehr erreicht.

Ein kritischer Vergleich zeigt, daß die Betriebstemperatur des katalytischen Rekombinators gegenüber dem thermischen Rekombinator wegen der nicht auszuschließenden Gefahr einiger möglichen Jodspuren im Gasstrom, durch die die Rekombination nicht unterbrochen werden darf, sich bis auf eine Temperatur-

* (s. S. 86)

Vergleichspunkte	thermischer Rekombinator	katalytischer Rekombinator
minimale Betriebs-temperatur	750°C	300°C bei Jodverdacht 500°C-600°C
O ₂ -Maximum im N ₂ -Strom	1 Vol- %	2 Vol- %
Jodeinfluß	ab 25 ppm	ab 40 ppm
Abrieb	keiner	nicht bestimmt
NH ₃ -Bildung	nur unterhalb von 750°C	keine
Wartung, Standzeit	keine, Standzeit der Anlage	ca. alle 3 Jahre Wechsel des Katalysators
getestete Belastung	bis 700 l/h bei 57 x 2 Rohr und 1,2m Länge	15.000 l/h I-Kata.
Reduktionsmittel	H ₂ bzw. NH ₃	nur H ₂
H ₂ O-Einfluß	bei 750°C keiner	keiner
Temperaturprofil	stetiges Profil	sehr starke Schwankungen der aktiven Schichten beobachtet
Beheizung des Auflöserabgases	durch Heizkreislauf	entweder durch Heizkreislauf oder durch Heizung im Gasstrom
Bauvolumen des Reaktors	groß (nach Daten aus Kapitel 7 180 l)	klein (nach Daten aus Kapitel 7 6,0 l)

Tabelle 18: Vergleich thermische und katalytische Rekombination

differenz von 150°C nähert.

In wie weit ein ständiger Jodanteil im Gasstrom durch den Reaktor zu einer Beeinträchtigung der beiden Reaktoren führt, kann heute noch nicht abschließend gesagt werden. Die jetzigen Versuche lassen /43/ die Vermutung zu, daß eine stetige Verschlechterung der Wirksamkeit des katalytischen Rekombinators

bei der ständigen Anwesenheit von Jod im Gasstrom nicht auszuschließen ist. Ähnliche Tendenzen konnten beim thermischen Rekombinator nicht beobachtet werden, allerdings dürfen die Jodgehalte nicht über 25 ppm ansteigen. Sie können aber auch nicht ganz ausgeschlossen werden, da die Reaktorwand eine katalytische Wirkung ausübt und daher eine Vergiftung der aktiven Zentren denkbar ist. Die relativ hohe Betriebstemperatur von 730°C wirkt diesem Effekt jedoch entgegen.

Eine Besonderheit des thermischen Rekombinators gegenüber dem katalytischen Rekombinator ist seine Eignung, wahlweise NH_3 bzw. H_2 als Reduktionsmittel ohne zusätzlichen Umbau, einsetzen zu können.

Aufgrund der begrenzten Standzeit des Katalysators von ca. 3 Jahren muß dieser von Zeit zu Zeit erneuert werden. Dazu muß der Reaktor geöffnet, der Katalysator entnommen und durch neuen ersetzt werden. Der entnommene Katalysator muß dann als radioaktives Abfallprodukt einer Endlagerung zugeführt werden. Dieser Arbeitsgang entfällt beim thermischen Rekombinator, da durch entsprechende Auslegung seine Standzeit in der Größenordnung der Gesamtanlage liegen sollte.

Der katalytische Rekombinator reagiert bei Unterschreiten seiner notwendigen Mindesttemperatur mit einem teilweisen Reaktionsabbruch. Dies führt dann zu einer kurzzeitigen unkontrollierten Gemischbildung in der Kreislaufanlage. Beim thermischen Rekombinator erfolgt ein vollständiger Reaktionsabbruch bei Unterschreiten der notwendigen Betriebstemperatur. Einer auch nur kurzen, unkontrollierten Gemischbildung kann daher wirksam vorgebeugt werden.

Das Reaktorvolumen des katalytischen Reaktors ist bedeutend geringer als das des thermischen Reaktors. Nach den Angaben der Firma Duduco ist eine hundertprozentige Rekombination in einem katalytischen Reaktor mit einer 20mm-Schüttung möglich. Allerdings benötigt man einen fünffachen Sicherheitszuschlag, der durch Höhe und/oder Breite des Reaktorbettes zu erreichen ist. Ein bestimmtes Verhältnis von Reaktordurchmesser zur Schütt-

höhe ist nicht angegeben /67/. Die Belastung des Katalysators sollte den Wert von 15.000 l/hl · Kata. nicht überschreiten. Für eine Abgasmenge von 17,5 m³/h (Kapitel 7) ergibt sich ein theor. Minimalreaktorvolumen von 6,0 l. Der thermische Reaktor benötigt dagegen ein minimales Reaktorvolumen von 180 l.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der thermische Reaktor einige positive Elemente gegenüber dem katalytischen Reaktor besitzt und sich somit als ein ernstzunehmender Konkurrent des katalytischen Rekombinators empfiehlt.

10. Zusammenfassung

Bei der Auflösung der abgebrannten (U/Th)O₂-haltigen Kernbrennstoffpartikeln in siedender Salpetersäure werden mit der Spül- und Meßluft Kr, Xe, H₂, RuO₄, J₂, Rn, Aerosole und NO_x freigesetzt.

Außer der Luft und den Stickoxiden, die nur bei der Reaktion von Uran und Uranoxid mit Salpetersäure entstehen, handelt es sich um Spalt- und Aktivierungsprodukte. Nach einer ersten Aerosol-, Wasser-, NO_x- und Jod-Abtrennung ist eine gemeinsame Vorabtrennung von O₂ und NO_x vorgesehen. Bei den bisher angewandten Verfahren erfolgt die NO_x- und O₂-Abtrennung mit dem Reduktionsmittel Wasserstoff an einem Edelmetall-Katalysator.

Der Abrieb des Katalysators, seine begrenzte Standzeit und seine Anfälligkeit für Vergiftung sind unerwünschte Nebenerscheinungen. Als technisch einfachere Behandlung bietet sich deshalb die thermische flammenlose Rekombination an. In der vorliegenden Arbeit werden katalytische und thermische Verfahren zur Abtrennung von NO_x und O₂ aus dem Auflöserabgas untersucht, wobei das Hauptaugenmerk auf die thermische Re-

kombination gerichtet wird.

Die Versuche zur thermischen Rekombination wurden in einem Metallrohr (Werkstoff-Nr. 1.4571) und einem Quarzrohr durchgeführt. Beide Rohre sind geometrisch gleich. Ihre Länge beträgt 800 mm, der Außendurchmesser 57 mm und die Wandstärke 2 mm. Nach einer Vorheizung des Gases auf 420°C erfolgt die weitere Beheizung des Gases bis zu 750°C im Reaktor. Die notwendige Heizleistung der Vorheizstrecke und des Reaktors wird durch Mantelheizungen erbracht. Neben dem bisher üblichen Reduktionsmittel Wasserstoff wird Ammoniak als weiteres Reduktionsmittel erprobt.

Als erstes werden die Gasreaktionen im Metallrohr getestet. Im einzelnen wird bei der Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel der N₂-Gasstrom mit und ohne Feuchtigkeit, der Sauerstoffanteil im N₂-Gasstrom, der NO_x-Anteil im N₂-Gasstrom und der H₂-Überschuß zur Ermittlung des Reaktionsverhaltens variiert. Nur in dem 600 l/h-N₂-Volumenstrom ist für alle durchgeführten Gas-eingangszusammensetzungen ein O₂- und NO_x-Anteil von kleiner als 1 ppm im Gasstrom hinter dem Reaktor gemessen worden. Bei der Reaktion von NO_x mit H₂ ist die Möglichkeit der Ammoniakbildung gegeben. Bei den untersuchten Testreihen ist bei einer Reaktormitteltemperatur von 730°C ± 20°C kein NH₃ im N₂-Gasstrom in nachweisbarer Menge im austretenden Gasstrom hinter dem Reaktor gemessen worden. Bei Reaktortemperaturen unterhalb von 730°C ± 20°C ist in Abhängigkeit von der Gasgemischzusammensetzung Ammoniak nachweisbar. Der O₂- und NO_x-Anteil liegt unter den obigen Versuchsgrößen bis zu einer Reaktormitteltemperatur von 700°C noch unter 1 ppm. Da das gebildete Ammoniak im Auflöserabgas unerwünscht ist und bei einer Reaktormitteltemperatur von 730°C ± 20°C in die Elemente H₂ und N₂ zerfällt, ergibt sich somit für den thermischen Rekombinator mit H₂ als Reduktionsmittel eine notwendige gemischunabhängige Reaktormitteltemperatur von 750°C. Eine Zumischung von Jod in die Gasausgangszusammensetzung bis 25 ppm hat keinen Einfluß auf die O₂-NO_x-H₂-Reaktion ergeben.

Bei der Verwendung von NH₃ als Reduktionsmittel im Metallreaktor ist in einem 600 l/h-N₂-Gasstrom eine vollständige Rekombination für einen O₂-Anteil bis 0,5 Vol-% in der Ausgangsgaszusammensetzung möglich. Am Reaktorausgang ist für einen steigenden über-

stöchiometrischen NH_3 -Anteil eine steigende NH_3 -Menge nachweisbar. Der Grund für diesen Sachverhalt liegt darin, daß die O_2 - NO_x - NH_3 -Reaktion über mehr Zwischenstufen abläuft als die O_2 - NO_x - H_2 -Reaktion. Es sind daher für eine O_2 - NO_x - NH_3 -Reaktion längere Verweilzeiten im Reaktor nötig. Durch geeignete konstruktive Maßnahmen können eine längere Verweilzeit des Gases und damit befriedigende Ergebnisse erreicht werden.

Im Quarzrohr findet nur eine vollständige O_2 - H_2 -Reaktion im N_2 -Gasstrom statt, wenn kein NO_x und/oder Jod sich im Gasstrom befindet. Durch NO_x und/oder Jod im Gasstrom ist die O_2 - H_2 -Reaktion nicht mehr vollständig. Eine Reaktion zwischen O_2 , NO_x und NH_3 findet im Quarzrohr nicht statt.

Aus den Versuchen ergibt sich, daß die thermische Rekombination in einem hitzebeständigen Metallreaktor, die Oberfläche des Reaktors wirkt hier katalysierend auf die Reaktion, möglich ist. Als Reduktionsmittel können H_2 und NH_3 verwendet werden. Bei einer Reaktormitteltemperatur $\geq 730^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ liegen die O_2 , NO_x und NH_3 -Anteile hinter dem Reaktor unter der Nachweisgrenze. Auf der Grundlage der Versuchsergebnisse ist ein wartungsfreundliches Reaktorheizsystem mit Naturumlauf des Heizgases empfehlenswert.

Aus Vorversuchen in einer Laboranlage ist ein Rutheniumkatalysator der Firma Doduco, Sinsheim, gefunden worden, der O_2 und NO_x bis kleiner als 1 ppm entfernen kann, wobei sich bei Temperaturen über 400°C kein NH_3 mehr im Gasstrom nachweisen läßt. Dieser Katalysator wird nun in einer N_2 -Kreislaufanlage eingebracht. Es zeigt sich, daß ein überstöchiometrischer H_2 -Anteil von 10 % für eine vollständige Rekombination von O_2 und NO_x , wie in Laborversuchen nachgewiesen, in der Kreislaufanlage nicht mehr ausreicht. Der überstöchiometrische H_2 -Bedarf beträgt hier 20 %. Durch die Zugabe von Jod in den Kreislaufgasstrom sinkt die Katalysatortemperatur sofort, so daß der Sauerstoff und die Stickoxide nicht mehr im erforderlichen Maße reduziert werden. Es empfiehlt sich daher eine Katalysatortemperatur von 600°C in der jodfreien Atmosphäre, so daß bei

einem plötzlichen Temperaturabfall infolge von Jodzufuhr die zur O_2 - NO_x - H_2 -Reaktion notwendige Temperatur noch gegeben ist.

Wie die Versuche an der Kreislaufanlage zeigen, sinkt bei einem Jodanteil von 40 ppm im Gasstrom die Katalysatortemperatur auf $300^{\circ}C$. Bei dieser Temperatur beträgt der O_2 -Anteil ≤ 30 ppm und der NO_x -Anteil ≤ 10 ppm im Gasstrom hinter dem Katalysator. Abschließend läßt sich sagen:

- Bei der Verwendung eines thermischen Rekombinators können Ammoniak und Wasserstoff als Reduktionsmittel verwendet werden; beim katalytischen Reaktor nur Wasserstoff.
- Die Betriebstemperatur im katalytischen Rekombinator muß wegen eventueller Vergiftungsprodukte im Gasstrom etwa $600^{\circ}C$ betragen und liegt damit nur um $150^{\circ}C$ niedriger als beim thermischen Rekombinator.
- Beide Systeme sind gegen geringe Spuren von Jod (thermisch bis 25 ppm, katalytisch bis 40 ppm) unempfindlich.
- Die Wartung des thermischen Rekombinators ist minimal, während die Wartung des katalytischen Rekombinators (Katalysatorwechsel u. a.) aufwendiger ist.
- Bei dem thermischen Reaktor tritt kein Abrieb auf, bei dem katalytischen Reaktor muß dagegen mit Abrieb gerechnet werden.
- Der thermische Reaktor benötigt für die gleiche Rekombinationsleistung etwa das 30fache Bauvolumen gegenüber dem katalytischen Reaktor.

Die Versuche haben keinen eindeutigen Vorteil für eines der beiden Systeme ergeben. Vor einer Entscheidung sollte eine Kosten-Nutzen-Analyse erstellt werden.

11. Verzeichnis der Tabellen

	Seite
1. Zusammensetzung des Auflöserabgases bei 8 % fima und 365 Tage Zwischenlagerung	20
2. Überblick der durchgeführten Versuche	35
3. O ₂ -H ₂ -Rekombinationsversuchsreihen	50
4. Vollständige Rekombination von O ₂ mit H ₂ bei unterschiedlichen Parametern	53
5. Bestimmung des notwendigen überstöchiometrischen H ₂ -Anteils in einem O ₂ -H ₂ -N ₂ -Gasgemisch	55
6. Versuchsserien der NO-Rekombination mit H ₂	56
7. Temperaturen und Umsetzungen von NO mit H ₂ in N ₂ -Atmosphäre im Temperaturbereich von 630°C bis 660°C	56
8. Zerfall von NH ₃ im N ₂ -durchströmten Metallrohr	59
9. Zusammenstellung der Versuche zur NO-Reduktion in Abhängigkeit von überstöchiometrischem H ₂ -Anteil bei 720°C Reaktormitteltemperatur	62
10. Versuchsserien zur O ₂ - und NO _x -Rekombination mit H ₂	64
11. Ergebnisse von NO _x , O ₂ und NH ₃ hinter Reaktor bei Reaktormitteltemperatur zwischen 720°C und 755°C	67
12. NO _x - und O ₂ -Rekombination in einer feuchten N ₂ -Atmosphäre	73
13. Durchgeführte Versuchsserie mit NH ₃ als Reduktionsmittel	77

14.	Versuchsserie zur thermischen Rekombination von NO_x und O_2 mit NH_3 im Quarzrohr	85
15.	Daten des Heizkreislaufs	99
16.	Versuche zur katalytischen Reduktion von NO_x und O_2 mit H_2 in der Kreislaufanlage	110
17.	Jodvergiftungsversuche in der Kreislaufanlage	112
18.	Vergleich thermische und katalytische Re- kombination	116

12. <u>Verzeichnis der Bilder</u>	Seite
1. THTR-Brennelementkugel	4
2. (Th,U)O ₂ -Kern mit Pyrokohlenstoff-Pufferschicht und Pyrokohlenstoffschicht (dicht)	4
3. Prinzip des kontinuierlichen Auflösers der JUPITER-Anlage nach /4/	6
4. Nukleare Reaktionen zur U 232-Bildung	10
5. Produktions- und Zerfallsschema für Rn 220 nach /19/	11
6. RuO ₄ -Flüchtigkeit in Abhängigkeit von der Molarität der HNO ₃ -Säure nach /29/	14
7. Die Airco-Anlage nach /41,16/	21
8. Die C.E.A.-Anlage und INEL (Idaho)-Anlage (USA) nach /41,16/	22
9. Die KfK-Anlage nach /41,16/	22
10. Veränderung der Explosionsgrenzen durch Stickstoffinertisierung nach /48/	26
11. Integrales Auflöserabgaskonzept	28
12. Enthalpie und Entropie einer Wasserstoff- Sauerstoff-Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur	32
13. Theoretische Gleichgewichtskurve des Wassers in einer N ₂ -Atmosphäre	34
14. Metallrohrreaktor mit Thermoelementanordnung und Heizungsanordnung	38

15.	Quarzreaktor mit Thermoelementanordnung, Heizungsanordnung und Kopfkühlung	39
16.	Fließbild der Versuchsanlage	44
17.	Jodgenerator	45
18.	Temperaturprofil im Reaktor, speziell Versuch 2 b (nach Tabelle 4)	51
19.	Rekombination von O_2 mit H_2 in einer N_2 -At- mosphäre. Bezeichnung der Kurve siehe Tabelle 3	52
20.	H_2 - O_2 -Reaktion in Abhängigkeit von der Gas- temperatur	54
21.	Verlauf der NO - und NH_3 -Anteile hinter dem Reaktor in Abhängigkeit von der Temperatur und dem H_2 -Überschuß	58
22.	Theoretischer Zerfall von NH_3 im N_2 , Gleich- gewichtslinie	60
23.	Zerfall von NH_3 im Metallreaktor im N_2 -Gas- strom mit und ohne H_2 -Anteil. Bezeichnungen siehe Tabelle 8	60
24.	NO -Reduktion in Abhängigkeit vom überstöchio- metrischen H_2 -Anteil, Reaktormitteltemperatur gleich $720^{\circ}C$	61
25.	Notwendige Rekombinationstemperatur für O_2 in einem O_2 - NO_x -Gemisch mit H_2 bei unterschied- lichen H_2 -Überschüssen und N_2 -Volumenströmen (Zahlen 1 - 4 siehe Text)	68

26.	Notwendige Rekombinationstemperatur für NO_x in einem O_2 - NO_x -Gemisch mit H_2 bei unterschiedlichen H_2 -Überschüssen und N_2 -Volumenströmen (Zahlen 1 - 4 siehe Text)	69
27.	NH_3 -Anteil im Gasstrom hinter dem Reaktor bei unterschiedlichen O_2 - NO -Ausgangsgemischen	71
28.	NH_3 -Anteil im Gasstrom hinter dem Reaktor bei konstantem O_2 - NO -Gasgemisch und unterschiedlichem H_2 -Überschuß	72
29.	Rekombinationstemperatur in einem 600 l/h N_2 -Gasstrom mit 10.000 ppm H_2O	74
30.	NH_3 -Anteil im 600 l/h- N_2 -Gasstrom in trockener und feuchter Atmosphäre, (H_2 -Überschuß 0,5 Vol-%, Gasgemisch 2 s. Text)	75
31.	NO_x - und O_2 -Anteil im N_2 -Gasstrom hinter dem Reaktor mit NH_3 als Reduktionsmittel	78
32.	NO_x - und O_2 -Reduktion mit 20 %igem NH_3 -Überschuß bei 750°C	79
33.	H_2 - O_2 -Rekombination im Quarzrohr bei unterschiedlichem H_2 -Überschuß	82
34.	Nichtrekombinierter O_2 -Anteil durch zugemisches NO bei 720°C	84
35.	Langzeitverlauf eines O_2 -, NO_x -, J_2 - und H_2 -Gemisches im Metallrohr	88
36.	Vergiftung des Reaktors mit Jod und O_2 -, NO_x -, H_2 -Anteil hinter Reaktor	89

37.	Verdünnungskreislauf in der Auflöserabgas- strecke	91
38.	Schaltung eines thermischen Rekombinators mit Naturumlaufheizung	92
39.	Prinzip des Wärmehebers	94
40.	Kühler des Aufheizgases	95
41.	Thermischer Reaktor des Kreislaufs	98
42.	Fließbild der O_2 - NO_x -Abtrennung aus /67/	101
43.	Vorhandene Regelung der O_2 -Abtrennungsanlage	104
44.	Betriebene Regelung des Verdünnungskreislaufs	105
45.	Notabschaltsystem der N_2 -Kreislaufanlage	107
46.	O_2 -, J_2 - und Temperaturverlauf in Abhängig- keit von der Zeit nach Versuchsserie 2	113

13. Verwendete Abkürzungen

HTR	Hochtemperaturreaktor
AVR	Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor
JUPITER	<u>J</u> uelich <u>P</u> ilot Plant for <u>T</u> horium <u>E</u> lement <u>R</u> eprocessing
DF	Dekontaminationsfaktor
	$DF = \frac{\text{Anteile vor Filter}}{\text{Anteile hinter Filter}}$
fifa	Anzahl der Spaltungen pro ursprünglich eingesetztem spaltbaren Atom
fima	Anzahl der Spaltungen pro ursprünglich eingesetztem Schwermetallatom
PUREX	<u>P</u> lутonium- <u>U</u> ranium- <u>R</u> eduction- <u>E</u> xtraction-Process
WAK	<u>W</u> iederauf <u>a</u> rbeitungsanlage <u>K</u> arlsruhe
KKW	<u>K</u> ern- <u>K</u> raft- <u>W</u> erk
feed	reine Abbrandkerne
breed	Brutkerne
BISO	reine Pyrokohlenstoffbeschichtung der coated particles
TRISO	Siliziumkarbidschicht zwischen Pyrokohlenstoffschichten
BE	Brennelement
KB	Katalysatorbett
EPAV	pneumatisches Regelventil elektrisch angesteuert
PRV	pneumatisches Regelventil
WT	Wärmetauscher
K	Kreislaufgebläse
LEU	niedrig angereichertes Uran (< 19 %)
MEU	mittel angereichertes Uran (ab 20 %)
ppm	gilt in Volumenanteilen
THTR	Thorium-Hochtemperatur-Reaktor

14. Verwendete Formelzeichen

<u>Zeichen</u>	<u>Bedeutung</u>	<u>empf. Einheit</u>
a	Aktivität der Ionen- sorte	
A	Querschnitt	m ²
b	Zugabe an bekannter Jodidmenge	
c _p	spezifische Wärmekapa- zität bei konstantem Druck	kJ/kgK
d	Innendurchmesser	m
D	Außendurchmesser	m
d _{hy}	hydraulischer Durchmesser	m
E	Gleichgewichtspotential	
E ₀	Standartpotential	
f	Formelumsatz	
g	Fallbeschleunigung	m/s ²
ΔG _R	molare freie Enthalpie	J/mol
h	Höhe	m
ΔH _R	molare Enthalpie	J/mol
K _p	Gleichgewichtskonstante	
l	Länge	m
m	Massenverhältnis Brutstoff zu Spaltstoff	
\dot{m}	Massenstrom	kg/s
n _i '	Molenstrom des Stoffes i vor der Reaktion	
n _i "	Molenstrom des Stoffes i nach der Reaktion	
Nu	Nußeltzahl	
p	Druck	bar
p ⁰	Basisdruck = 1 bar	
Pe	Pecletzahl	
Q	Wärmeleistung	W
R	Reaktormitteltemperatur	°C
R _m	allgemeine Gaskonstante = 8,31 $\frac{\text{kJ}}{\text{kmol K}}$	

<u>Zeichen</u>	<u>Bedeutung</u>	<u>empf. Einheit</u>
Re	Reynoldszahl	
r'	Volumenanteil vor Reaktor	
r''	Volumenanteil hinter Reaktor	
S	Steigung der Nern- steinschen Beziehung	
T	absolute Temperatur	K
Δt_m	mittlere logarith- mische Temperatur- differenz	$^{\circ}\text{C}$
v	stöchiometrischer Faktor der Reaktanden	
\dot{V}	Volumenstrom	m^3/h
w	Geschwindigkeit	m/s
y	Anteil von NO_x bzw. O_2	ppm
z	Anzahl der Rohre	
α	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$
γ	thermischer Ausdehnungs- koeffizient	K^{-1}
η	dynamische Zähigkeit	Ns/m^2
θ	Celsius-Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/mK
ρ	Dichte	kg/m^3

15. Literatur

- /1/ P. Naefe, E. Zimmer,
Auswirkungen des Brennstoffkonzeptes auf den Brennstoffkreislauf des Thorium-Hochtemperatur-Reaktors,
JÜL-1286, April 1976

- /2/ P. C. Schmidt,
Alternativen zur Verminderung der C-14 Emission bei der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen,
JÜL-1567, Januar 1979

- /3/ H. M. Muller
Head-End-Prozesse für HTGR-Brennelemente nicht beruhend auf Trockenverbrennung des Graphits,
Nukem-160, Dezember 1973

- /4/ G. Kaiser, J. Wolf,
Verfahrenstechnische Auslegung und apparative Ausstattung des chemischen Prozeßteils der Versuchsanlage JUPITER,
Interner Bericht KFA-JUPITER-IB-2/78, Dezember 1978

- /5/ P. Sckuhr,
Kontinuierliche Auflösung von $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ -Kernbrennstoffpartikeln,
JÜL-976-CT, Juli 1973

- /6/ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie,
Thorium, Ergänzungsband C 1, 8. Auflage,
Springer Verlag, Berlin 1978

- /7/ Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 17. Band,
Urban- und Schwarzenberg-Verlag, München, Berlin,
Wien 1966

- /8/ E. Merz,
Wiederaufarbeitung von Kernbrenn- und Brutstoffen,
Interner Bericht KFA-ICT-IB 418/77

- /9/ D. Bedering,
Gasgekühlte Hochtemperaturreaktoren,
Verlag Karl Thiemig, München 1972

- /10/ E. Jacchia,
Atom-Sicherheit und Rechtsordnung,
Eurobuch-Verlag, August Lutzeyer,
Freudenstadt 1965

- /11/ E. Rajewsky,
Wissenschaftliche Grundlagen des Strahlenschutzes,
Verlag G. Braun, Karlsruhe 1957

- /12/ L. Strauss,
Maximum Permissible Body Burdens and Maximum Permissible
Concentrations of Radionuclides in Air and in Water
for Occupational Exposure,
U.S. Department of Commerce, National Bureau of
Standards 1959

- /13/ R. v. Ammon, W. Bumiller, E. Hutter, G. Neffe,
Entwicklung der Kr 85-Abtrennung aus dem Abgas der
großen Wiederaufarbeitungsanlage: Ergebnisse der
prototypischen Versuchsanlage ADAMO und KRETA.
Vortrag beim 5. Jahreskolloquium des Projektes
Nukleare Sicherheit 01.12.77, Karlsruhe

- /14/ F. Hilbert,
Erzeugung und Freisetzung von radioaktiven Krypton-
und Xenon-Isotopen durch Kernreaktoren und Wiederauf-
arbeitungsanlagen und die voraussichtliche radio-
logische Belastung bis zum Jahr 2000,
KfK 2035, 1974

- /15/ R. D. Penzhorn, H. E. Noppel, H. V. Borgstedt,
Entwicklung der Krypton- und Xenon-Abtrennung,
PNS-4624 Krypton-85-Lagerung, KfK 2750, 1979

- /16/ F. Baumgärtner,
Chemie der nuklearen Entsorgung Teil II,
Verlag Karl Thiemig, München 1978

- /17/ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage,
Edelgase, herausgegeben von der Deutschen chemischen
Gesellschaft 1926

- /18/ F. A. Hohorst,
Containment of Rn-220 via Adsorption on Molecular
Sieves for HTGR-OGCS,
ICP-1114, May 1977

- /19/ D. T. Pence,
Airborne Effluent Control for HTGR Fuel Reprocessing
Plants, ANS-AICHE,
Meeting, Aug. 5 - 6, San Francisco 1976

- /20/ E. Pohl,
Biophysikalische Untersuchungen über die Inkorporation
der natürlichen Radioaktiven Emanationen und deren
Zerfallsprodukte,
Universitätsbuchdrucker, Wien 1965

- /21/ O. Grubner, P. Jiru, M. Ralek,
Molekularsiebe,
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin 1968

- /22/ E. Henrich, R. Hufner, A. Sahn
Improved Procedures for Efficient Jodine Removal from
Fuel Solutions in Reprocessing Plants,
IAEA-SM-245/16, 1980

- /23/ E. Heinrich, F. J. Herrmann, W. Weinländer,
Jodbehandlung bei der Brennstoffauflösung (Gesellschaft
für Kernforschung, Karlsruhe),
Vortrag auf der Reaktortagung, Düsseldorf 1976,
S. 351 - 353, S. 522 - 525
- /24/ F. Porz,
Erzeugung und Freisetzung von radioaktiven Jodisotopen
durch Kernreaktoren und Wiederaufarbeitungsanlagen
und die voraussichtliche radiologische Belastung bis
zum Jahr 2000,
KfK 1912, März 1974
- /25/ J. G. Wilhelm,
Fortschritte bei der Verbesserung der Spaltprodukt-
rückhaltung in Kernkraftwerken und Wiederaufarbeitungs-
anlagen,
Projekt Nukleare Sicherheit, Jahreskolloquium 1978,
Kernforschungszentrum Karlsruhe
- /26/ J. Furrer, R. Gerhard, R. Kaempffer, J. G. Wilhelm,
Alterung und Vergiftung von Jod-Sorptionsmaterialien,
PNS 4416, KfK 2750, 1979
- /27/ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage,
Ruthenium, System-Nr. 63,
Verlag Chemie GmbH, Berlin 1938
- /28/ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage,
Ruthenium, Ergänzungsband,
Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1970
- /29/ S. J. B. Krawczynski,
Radioaktive Abfälle, Aufbereitung-Lagerung-Beseitigung,
Band 27,
Karl Thiemig-Verlag, München 1967

- /30/ H. Schüttelkopf,
Die Emission von $^{14}\text{CO}_2$ mit der Abluft kerntechnischer
Anlagen,
KfK 2421, Juni 1977
- /31/ A. Naoumidis,
Persönliche Mitteilung IRW, KFA Jülich, 1979
- /32/ F. Baumgärtner, R. v. Ammon, E. Henrich,
E. Hutter, G. Koch, W. Weinländer,
2. Statusbericht des Projektes Wiederaufarbeitung
und Abfallbehandlung,
Karlsruhe 18.11.1977
- /33/ Hollemann-Wiberg,
Lehrbuch der anorganischen Chemie,
Walter de Gruyter-Verlag,
Berlin - New York 1976
- /34/ U. Hofmann, W. Rüdorff,
Anorganische Chemie, 19. Auflage,
Vieweg-Verlag, Braunschweig 1966
- /35/ H. Beaujean, P. Filss, U. Grahmann, M. Laser,
E. Merz, U. Tillessen,
Reinigung der Verbrennungsabgase bei der Wiederauf-
arbeitung von HTR-Brennelementen,
JÜL-925-CT, Febr. 1973
- /36/ H. W. Holladay,
Methods for the Removal of Jodine Species from Off-Gases
and Liquid Waste Streams of Nuclear Power and Nuclear
Fuel Reprocessing Plants, with Emphasis on Solid Sorbents,
ORNL/TM 6350, January 1979
- /37/ H. Hudy,
Aufbaukurs "Kerntechnik" Teil E,
Kraftwerksschule E. V. Essen 1970

- /38/ V. Maly, R. Wagemann,
Daten abgebrannter HTR-Brennelemente Teil II,
Das THTR-300-Brennelement,
Interner Bericht, AVR, August 1977
- /39/ W. Kunz, J. Schintlmeister,
Tabellen der Atomkerne,
Akademie-Verlag, Berlin 1958
- /40/ C. M. Lederer,
Table of Isotopes,
Sixth Edition, John Wiley and Sons, Inc.
New-York - London - Sydney, 1967
- /41/ J. G. Wilhelm, R. v. Ammon, J. Furrer,
Abgasfilterung bei Wiederaufarbeitungsanlagen,
KTG-Fortbildungsseminar, Köln im Februar 1978
- /42/ Ullmann Encyklopädie der technischen Chemie, 15. Band,
Urban und Schwarzenberg, München, Berlin 1964
- /43/ R. v. Ammon, K. Strauch, W. Weinländer, W. Wurster,
Die katalytische Reduktion von Sauerstoff und Stick-
oxiden mit Wasserstoff im Abgas von Wiederaufarbeitungs-
anlagen,
KfK 2437, Mai 1977
- /44/ H. Türke,
Untersuchungen über die Wirksamkeit von Katalysatoren
auf die Zusammensetzung des Auflöserabgases aus Wieder-
aufarbeitungsanlagen mit Hilfe der Massenspektrometrie,
Ingenieurarbeit an der FH Jülich, September 1978
- /45/ F. A. Cottan, G. Wilkinsion,
Anorganische Chemie, 3. Auflage,
Verlag Chemie, Weinheim 1974

- /46/ G. E. R. Collard,
Operational Experience with a $25 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ Simulated
Dissolver Off-Gas Purification Loop,
IAEA-SM-245/49, Febr. 1980
- /47/ T. R. Thomas, D. H. Munger,
An Evaluation of NO_x Abatement by NH_3 over Hydrogen
Mordenite for Nuclear Fuel Reprocessing Plants,
ICP-1133, January 1978
- /48/ H. F. Coward, G. W. Jones,
Limits of Flammability of Gases and Vapors Bulletin 503,
Bureau of Mines
United States Government Printing Office,
Washington 1952
- /49/ K. Nabert, G. Schön,
Sicherheitstechnische Kennzahlen brennbarer Gase und
Dämpfe, 2. Auflage,
Deutscher Eichverlag GmbH, Berlin 1963
- /50/ O. Knacke,
Thermochemical properties of inorganic substances,
Springer Verlag, Berlin 1973
- /51/ R. Brdicka,
Grundlagen der physikalischen Chemie,
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin 1977
- /52/ W. Trzebiatowski
Lehrbuch der anorganischen Chemie,
Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin 1963
- /53/ W. Hückel,
Anorganische Strukturchemie,
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1948

- /54/ M. A. Michejew,
Grundlagen der Wärmeübertragung,
VEB-Verlag Technik, Berlin 1964

- /55/ J. Furrer, R. Kaempffer,
LAF II, Kernforschungszentrum Karlsruhe,
persönliche Mitteilung 1978

- /56/ Dr. Burger,
Persönliche Mitteilung, Bayer AG Dormagen, 1978

- /57/ K. Cammann,
Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden, 2. Auflage,
Springer-Verlag, Berlin 1977

- /58/ H. Selder,
Einführung in die numerische Mathematik für Ingenieure,
Hanser-Verlag, Wien, 1979

- /59/ J. Fenner, J. Jander, H. Siegers,
Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen
Chemie, 8. erweiterte Auflage,
Springer-Verlag, Berlin, 1977

- /60/ J. H. Sullivan,
Mechanism of the "Bimolecular" Hydrogen-Jodine Reaction,
The Journal of Chemical Physics, Volume 40,
January 1967

- /61/ J. O. Henrie,
Thermal Recombiner Demonstrations Test, Atomics
International,
North American Rockwell, AI-72-61, California 1972

- /62/ J. F. Wilson,
Electric Hydrogen Recombiner for PWR Containments,
WCAP-7820, May 1972

- /63/ W. Raiß,
Heiz- und Klimatechnik, 15. Auflage,
Springer-Verlag, Berlin 1970
- /64/ G. Cerbe, H.-J. Hoffmann,
Einführung in die Wärmelehre, 3. Auflage,
Carl Hanser Verlag, München 1974
- /65/ Dubbel, 1. Band, 13. Auflage
Springer-Verlag, Berlin 1970
- /66/ R. Steudel,
Chemie der Nichtmetalle,
Walter de Gruyter, Berlin 1974
- /67/ H. Barnert-Wiemer, B. Bendick,
Untersuchungen an Katalysatoren zur Reduktion von
Stickoxiden und Sauerstoff mit Wasserstoff,
JÜL-1677, September 1980
- /68/ B. Bendick,
Untersuchungen zur katalytischen Umsetzung von Sauer-
stoff und Stickoxiden mit Wasserstoff,
Diplom-Arbeit an der RWTH Aachen, Januar 1979
- /69/ T. R. Thomas, D. H. Manger,
An Evaluation of NO_x Abatement by NH₃ over Hydrogen
Mordenite for Nuclear Fuel Reprocessing Plants,
ICP-1133, January 1978
- /70/ K. J. Notz, D. W. Holladay, C. W. Forsberg, G. L. Haag,
Processes for the Control of ¹⁴CO₂ during Reprocessing,
IAEA-SM-245, February 1980
- /71/ VDI-Wärmeatlas,
Verein deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Ver-
fahrenstechnik, 3. Auflage,
Düsseldorf 1977

- /72/ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage,
Sauerstoff 4, System-Nr. 3,
Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstr., 1960
- /73/ F. Stelzer,
Wärmeübertragung und Strömung,
Karl Thiemig KG, München 1971
- /74/ J. Wolf,
Persönliche Mitteilung,
JUPITER, KFA- Jülich, 1979
- /75/ Ullmanns-Encyklopädie der technischen Chemie, 18. Band,
3. Auflage,
Urban und Schwarzenberg, München 1967
- /76/ R. v. Ammon, G. Franz, E. Hauß, E. Hütter,
G. Neffe, W. Pfeifer, K. Strauch, W. Weinländer,
W. Wurster,
Projekt Nukleare Sicherheit 4140,
Halbjahresbericht 76/2, KfK 2435
- /77/ H. Ringel,
Verfahrenskonzept zur Abtrennung des radioaktiven Kryp-
tons aus dem Auflöserabgas mittels Adsorption
JÜL-1733, August 1981

16. Anhang

In den Bildern 47 bis 58 sind die Ergebnisse aus den Versuchen nach Tabelle 10, Kapitel 6.5.3, dargestellt. Es sind die Verläufe der O_2 -, NO_x - und NH_3 -Anteile in trockener und feuchter N_2 -Atmosphäre über die Reaktormitteltemperatur (RT) aufgetragen. Die vor dem Reaktor in den N_2 -Gasstrom zugemischten Gaszusammensetzungen sind:

Gasgemisch 1:	0,5 Vol-% O_2 ;	750 ppm NO
Gasgemisch 2:	0,5 Vol-% O_2 ;	1500 ppm NO
Gasgemisch 3:	1,0 Vol-% O_2 ;	750 ppm NO
Gasgemisch 4:	1,0 Vol-% O_2 ;	1500 ppm NO.

Während der N_2 -Gasstrom die Volumenströme 600 l/h, 800 l/h und 1000 l/h annimmt, ist die Gaszusammensetzung vor dem Reaktor und der H_2 -Überschuß, bezogen auf $730^\circ C \pm 20^\circ C$, in jedem Bild konstant.

Um die Übersichtlichkeit der einzelnen Bilder zu bewahren, sind nur die O_2 -, NO_x - und NH_3 -Anteile bis 600 ppm im N_2 -Gasstrom hinter dem Reaktor berücksichtigt worden. Die gestrichelte Linie bedeutet Versuchsserie mit feuchter N_2 -Atmosphäre, die durchgezogene Linie bedeutet Versuchsserie mit trockener N_2 -Atmosphäre.

Wie aus den Bildern allgemein zu erkennen ist, werden bei Unterschreiten der Reaktormitteltemperatur von $750^\circ C$ erst NH_3 -Anteile, bei weiterer Temperaturabsenkung NH_3 - und O_2 -Anteile und nach weiterer Temperaturabsenkung NH_3 -, O_2 - und NO_x -Anteile im N_2 -Gasstrom hinter dem Reaktor nachgewiesen. In den Bildern 47, 48, 50, 51, 52 und 56 ist deutlich zu erkennen, daß der NH_3 -Anteil ein Maximum überschreitet. Durch die Zugabe von 10.000 ppm H_2O verschoben sich im Vergleich die entsprechenden Kurven für NH_3 zu höheren Temperaturen und für O_2 und NO_x zu niedrigeren Temperaturen als bei den Versuchen mit trockener N_2 -Atmosphäre.

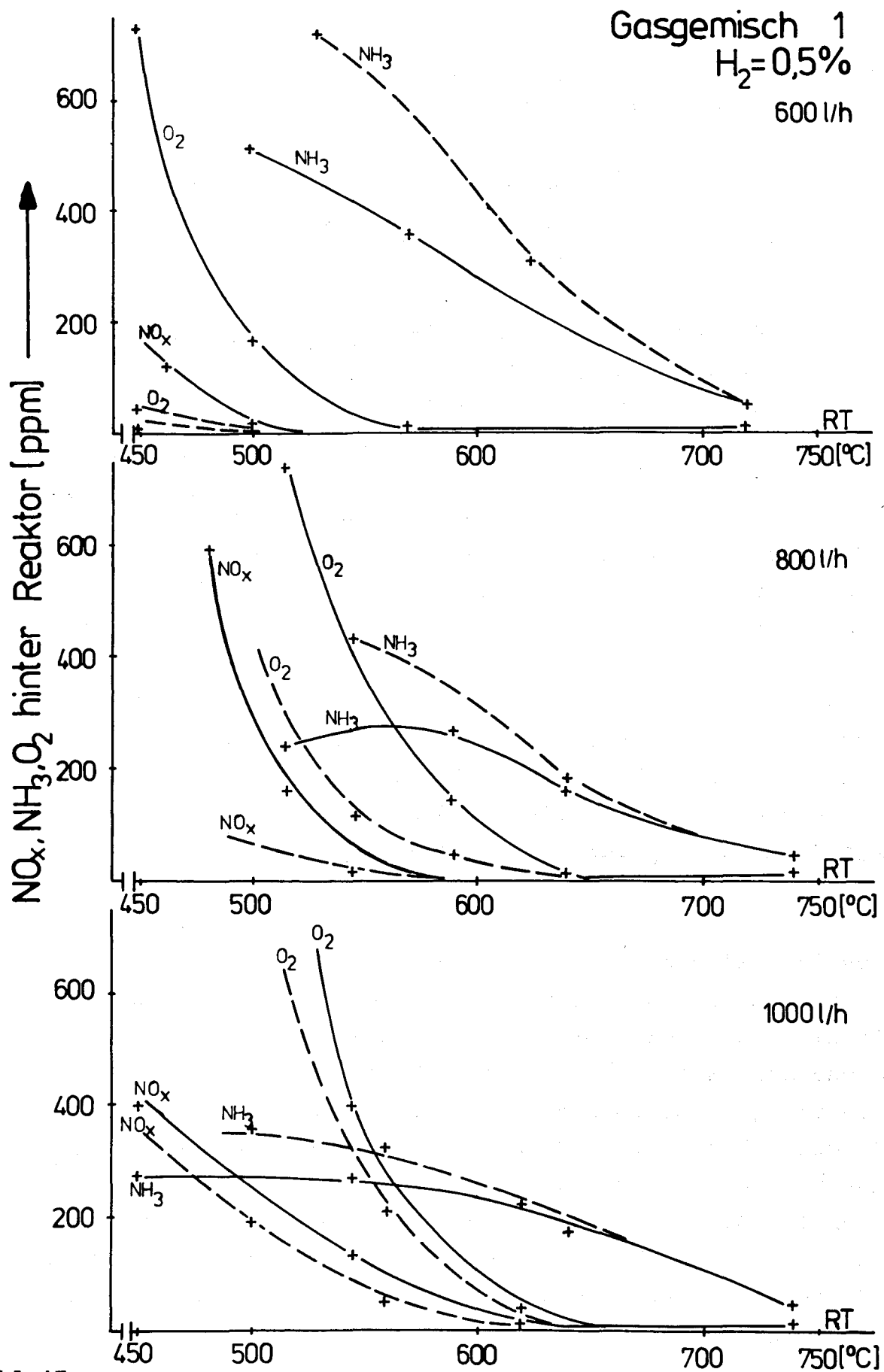


Bild 47:

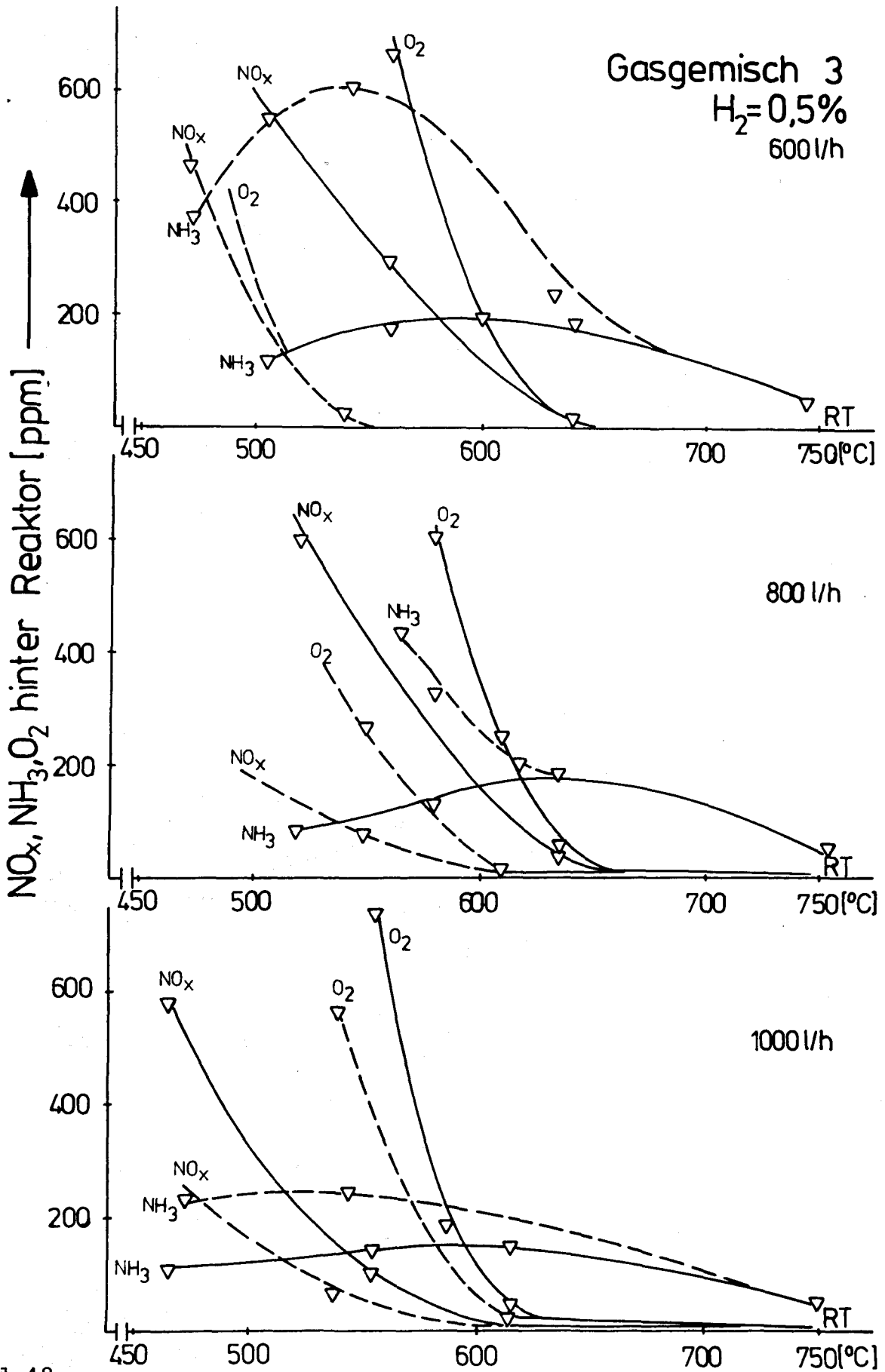


Bild 48:

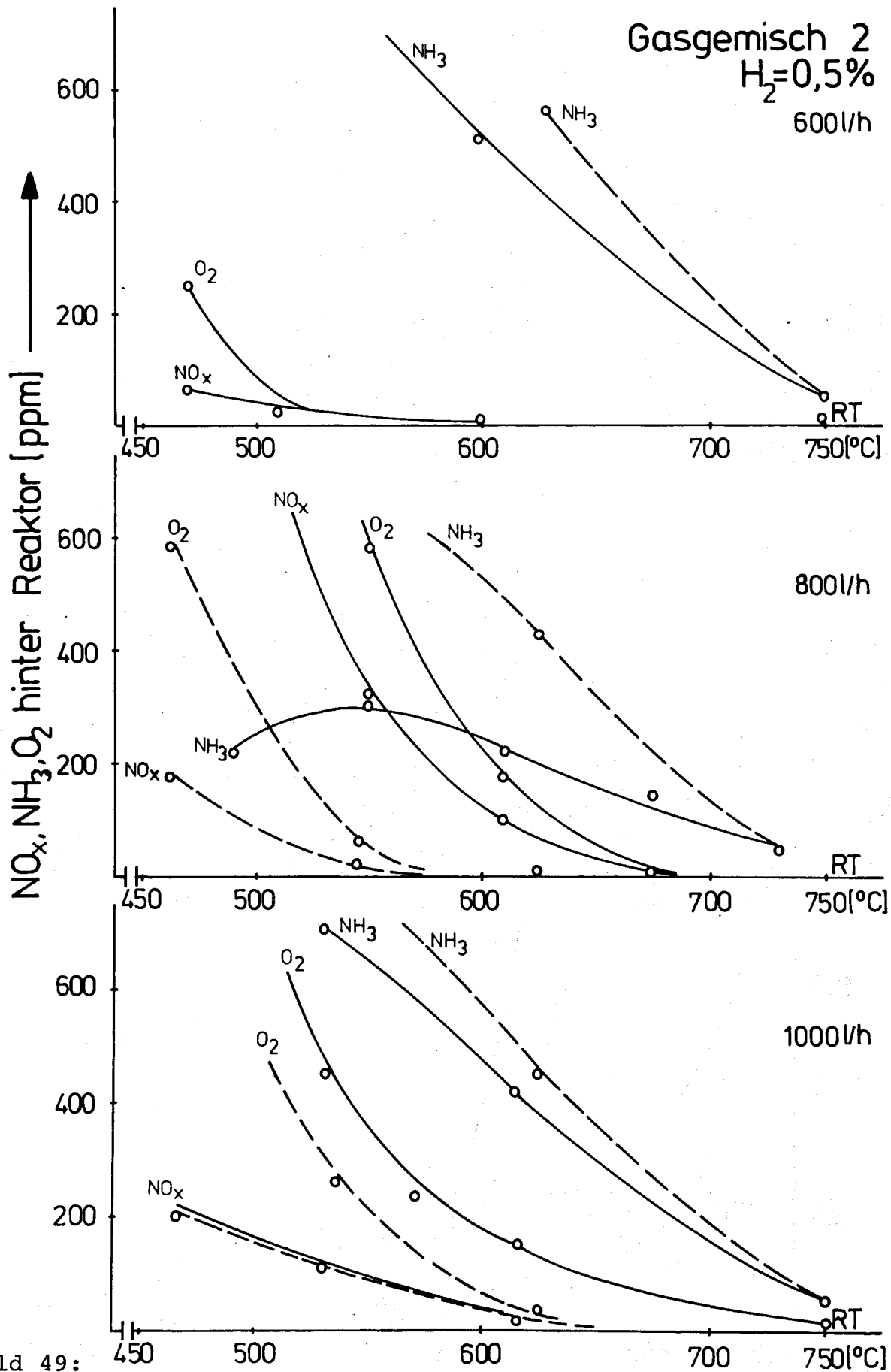


Bild 49:

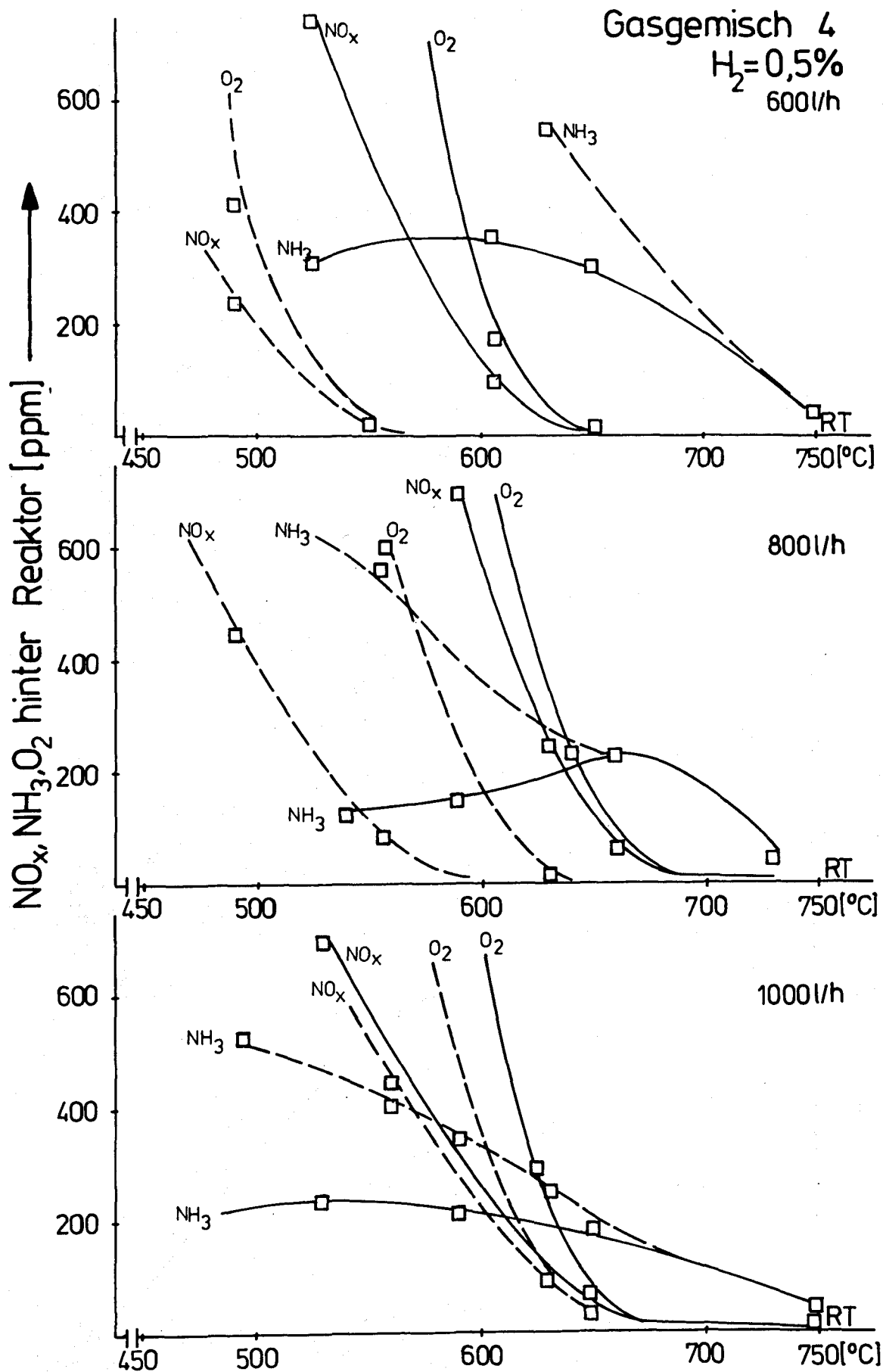


Bild 50:

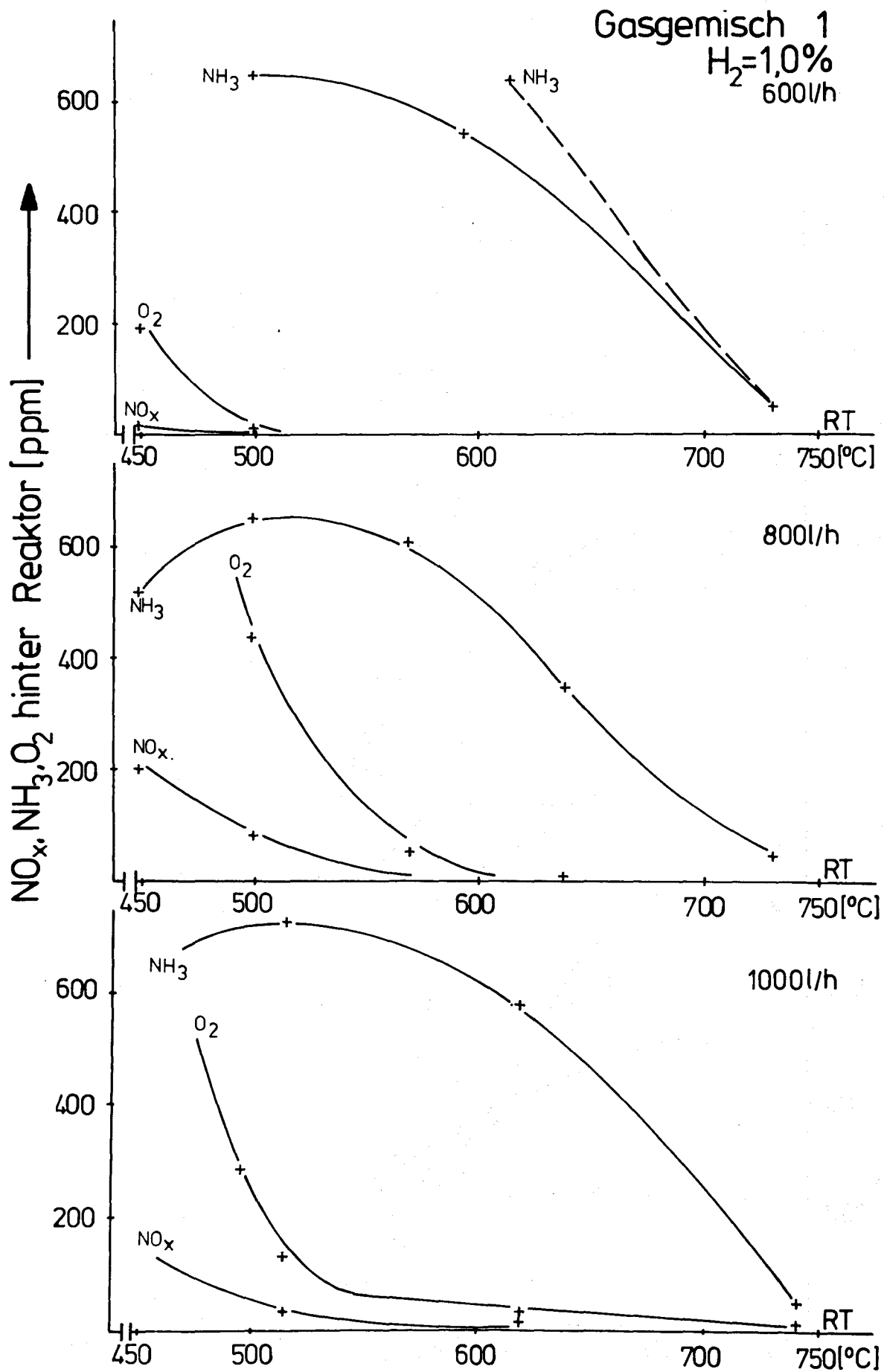


Bild 51:

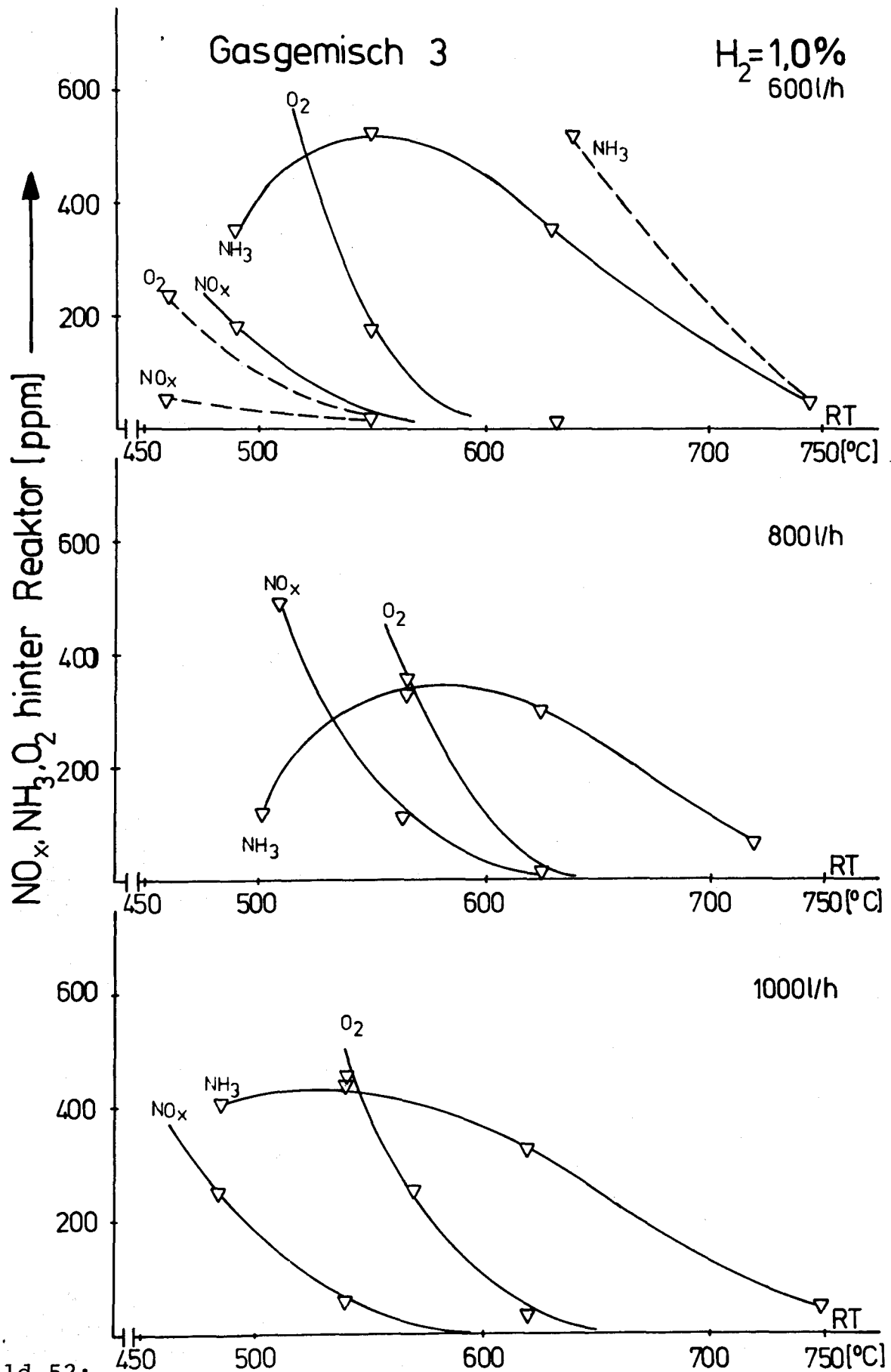


Bild 52:

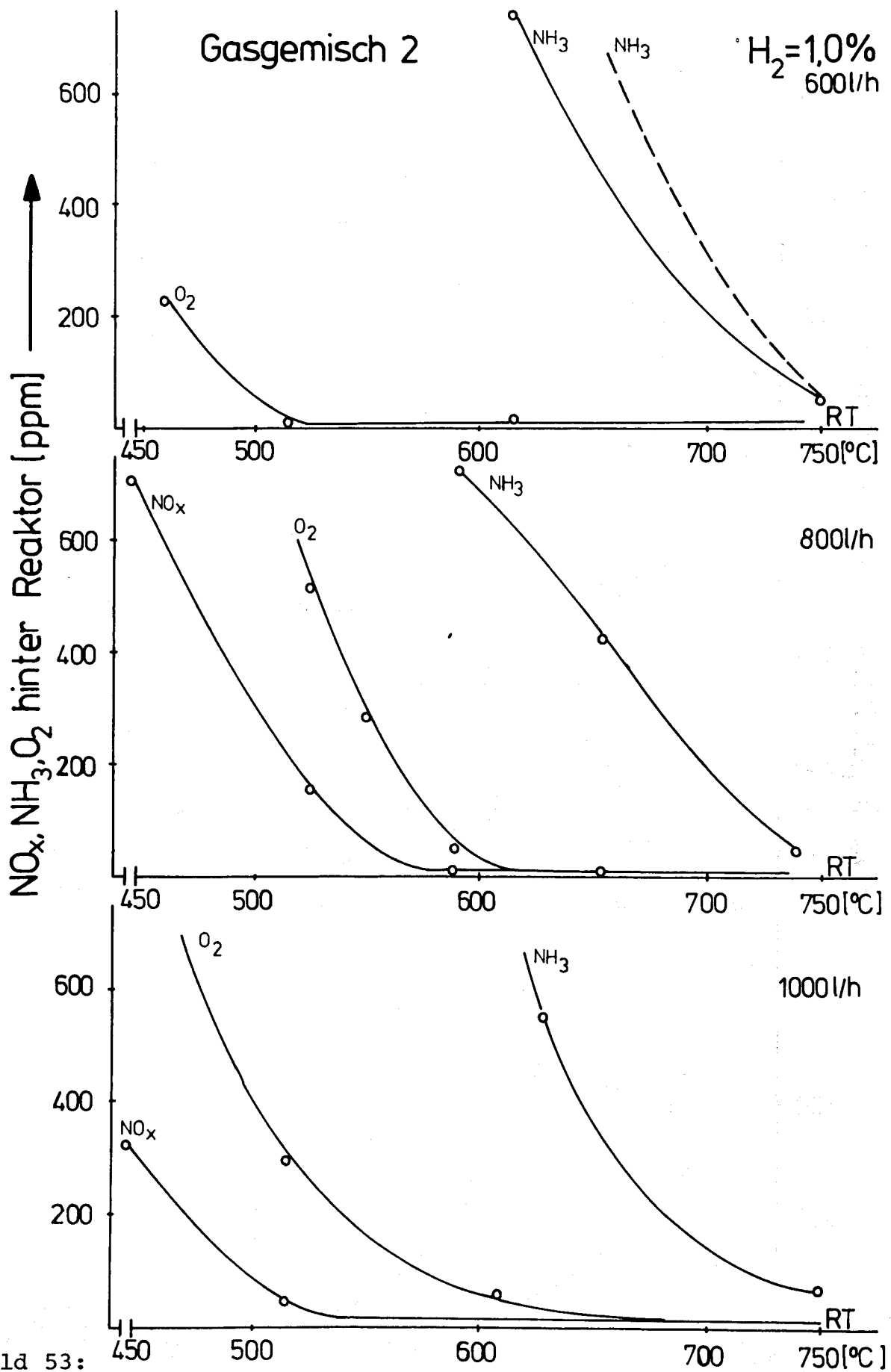


Bild 53:

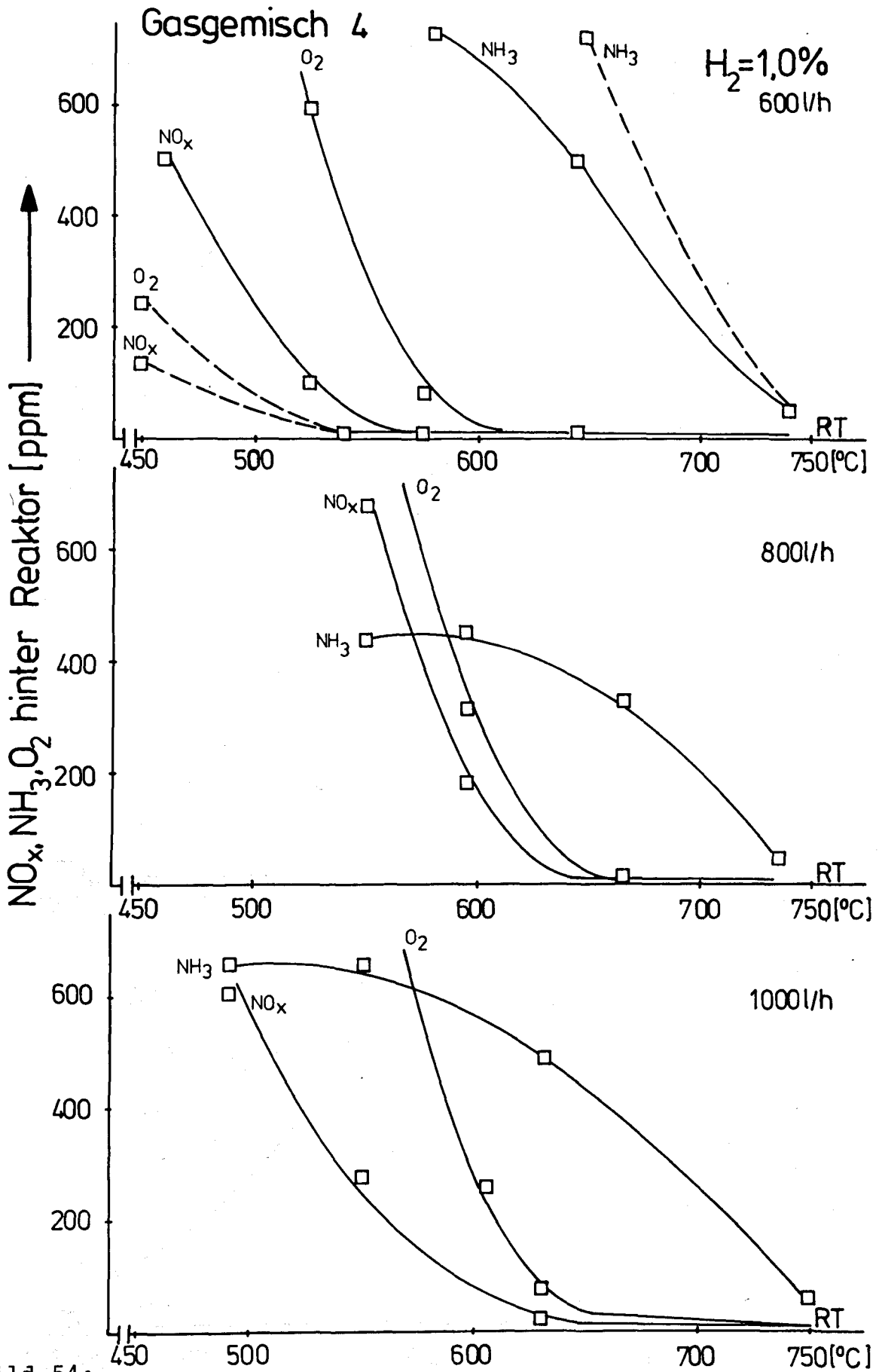


Bild 54:

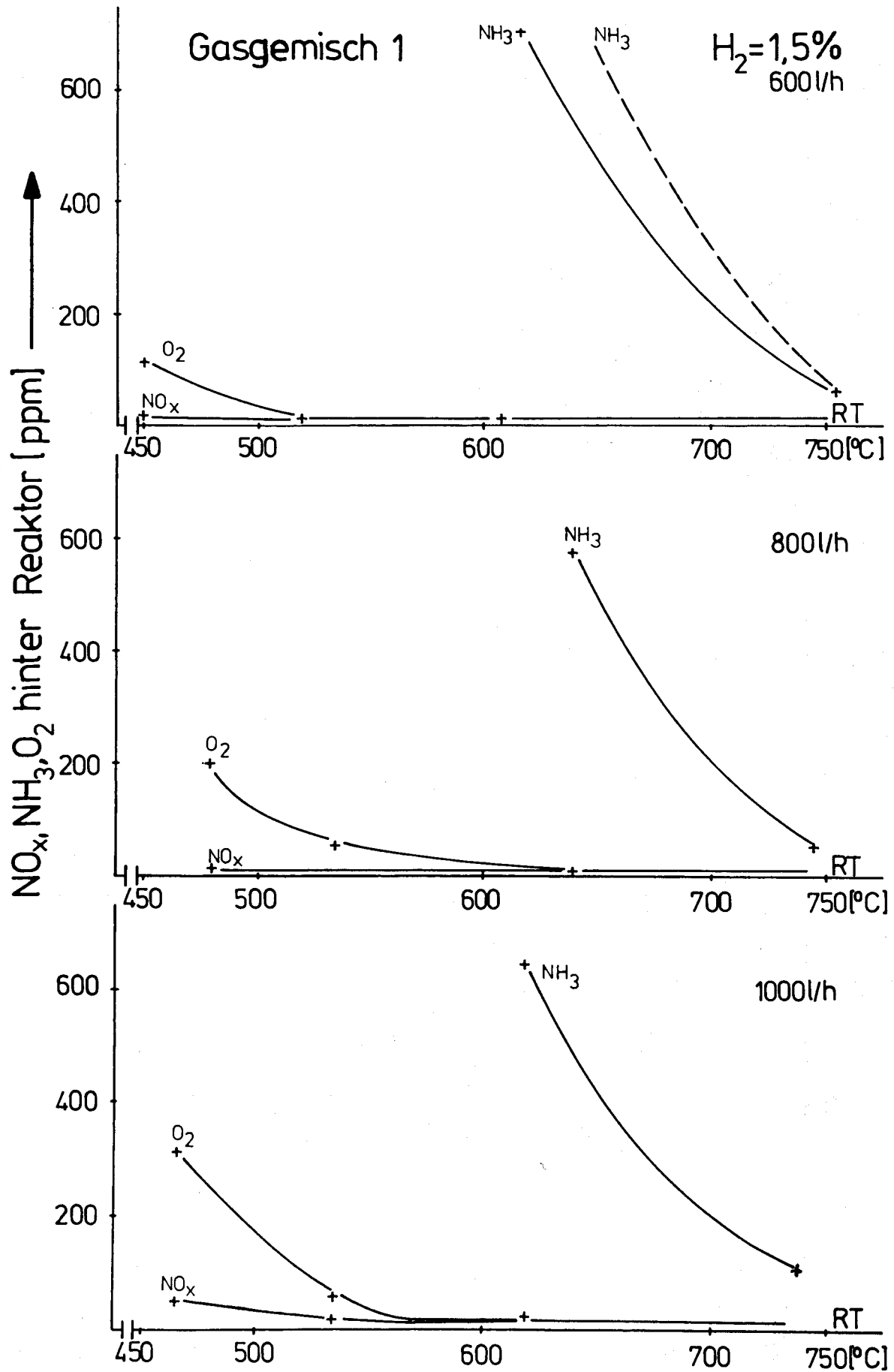


Bild 55:

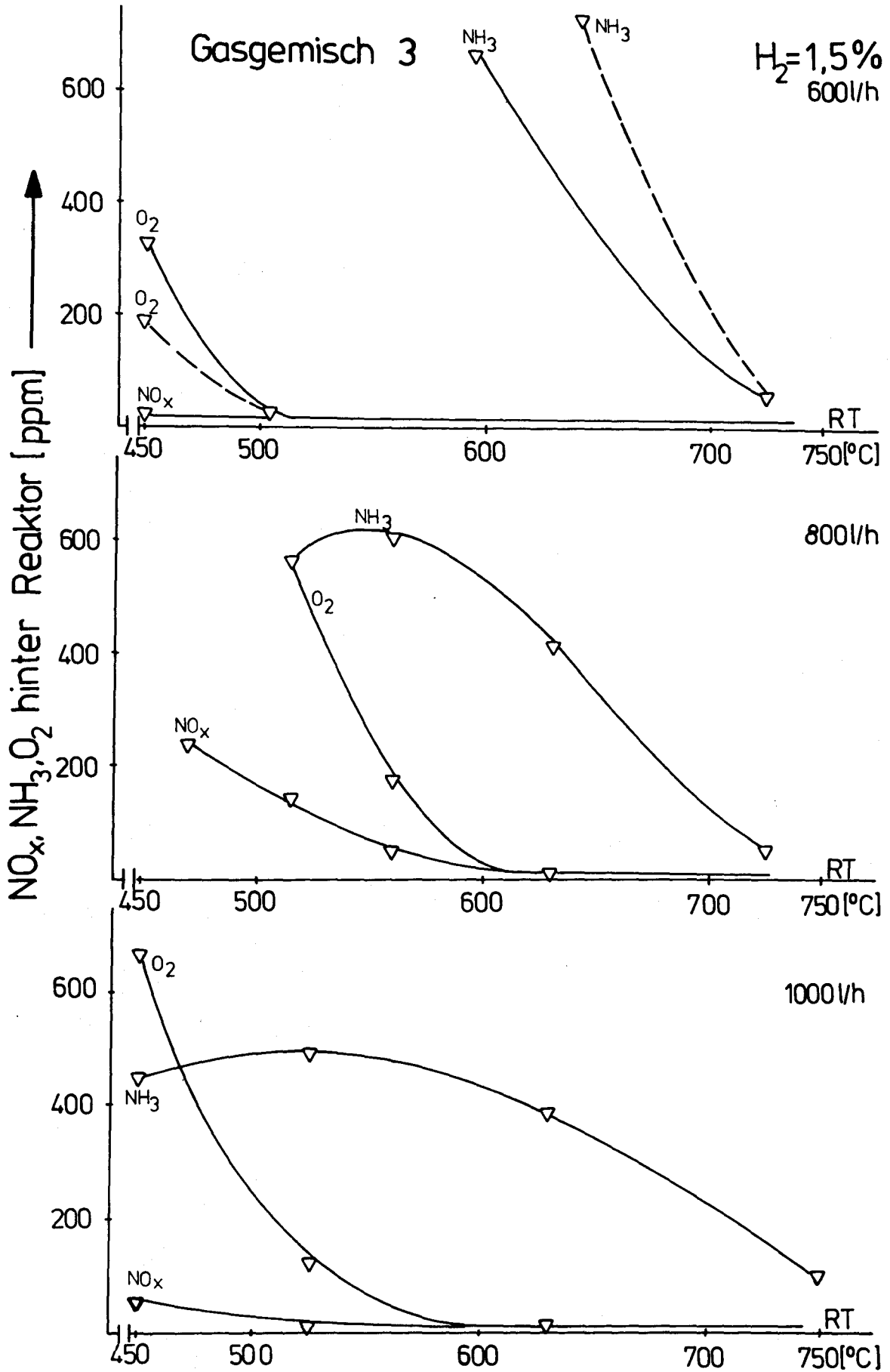


Bild 56:

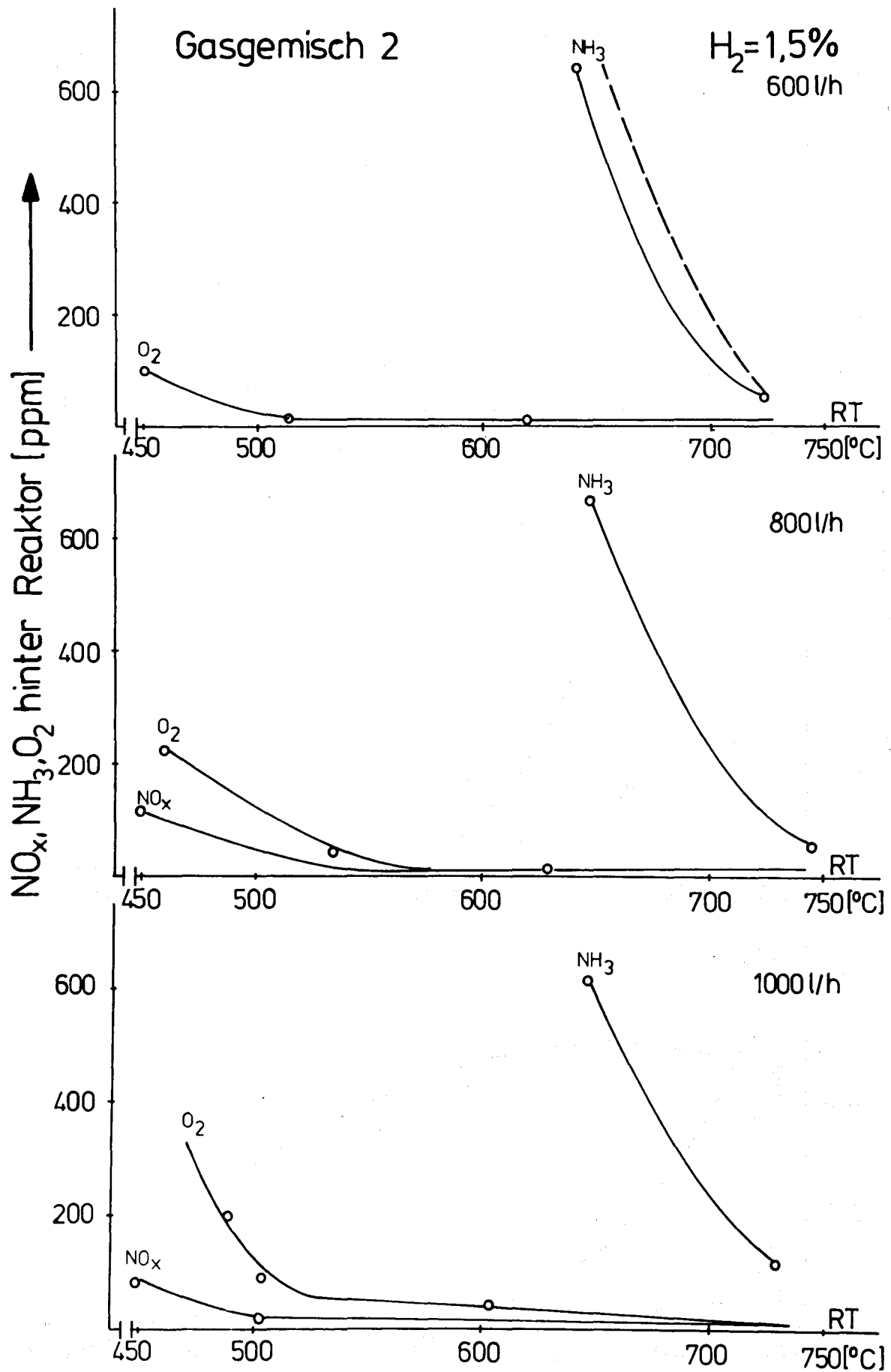


Bild 57:

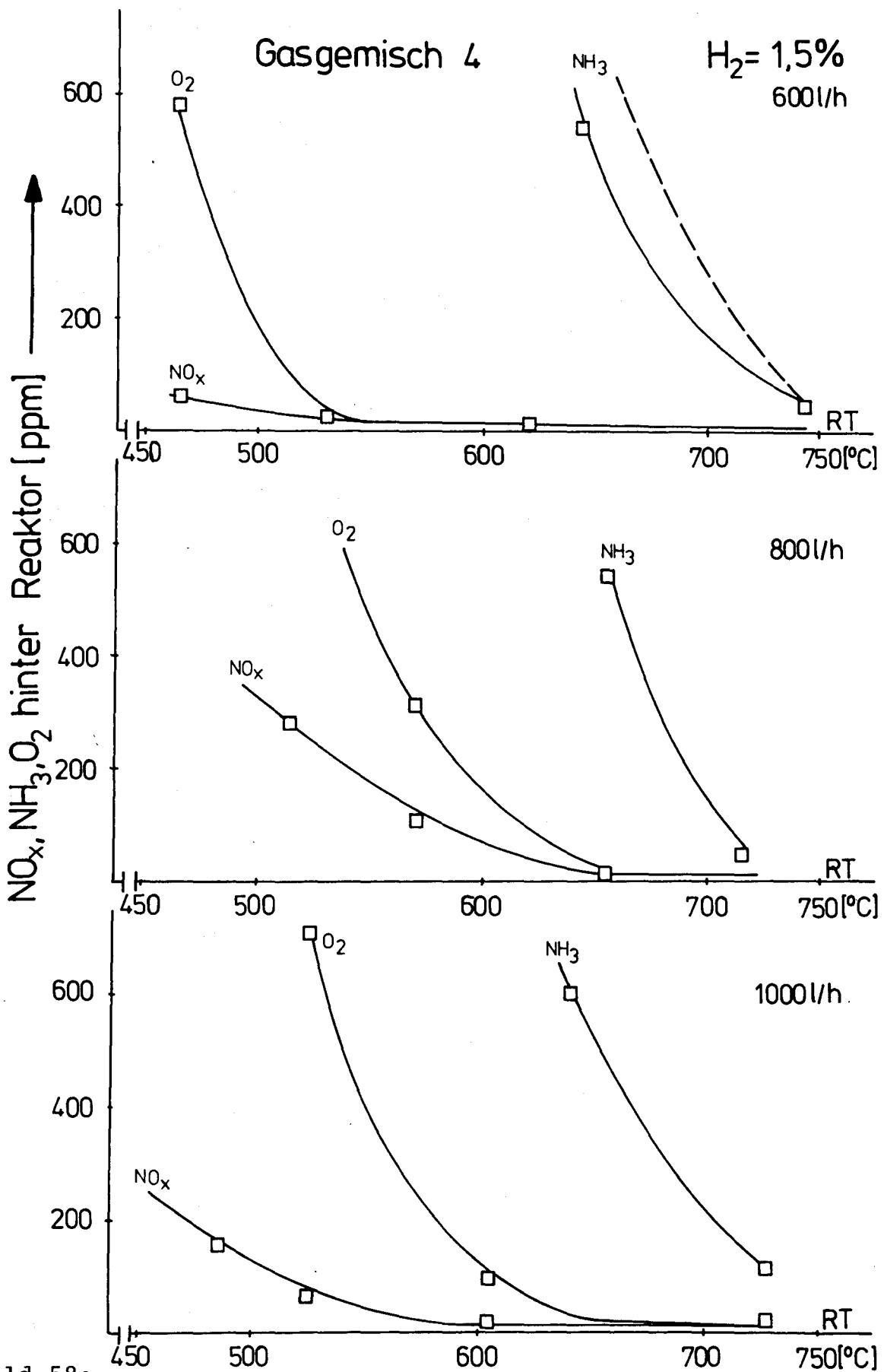


Bild 58:

Ich bedanke mich hier herzlich bei Prof. Dr. E. Merz, dem Leiter des Instituts für Chemische Technologie der KFA Jülich, der diese Arbeit ermöglichte und stets unterstützte.

Mein Dank gilt gleichermaßen Herrn Prof. Dr. H. Nickel für die Übernahme des Korreferates.

Frau Dr. Barnert-Wiemer gilt mein herzlicher Dank für kollegiale Zusammenarbeit, gute Ratschläge und Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Weiter gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Instituts für Chemische Technologie.

Besonderer Dank gilt Frau Titt für die sorgfältige Anfertigung des Manuskripts.